

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DE PHARMACIE

N° 265

ÉTUDE
Botanique et Chimique d'une Rubiacée
du Littoral méditerranéen
Crucianella maritima L.

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le 30 mai 1938

PAR

VINCENT MASSA

Pharmacien

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université
(Mention : Pharmacie)

JURY :	{	MM. JUILLET, <i>Professeur,</i>	{	PRÉSIDENT.
		CANALS, <i>Professeur,</i>		Assesseurs.
		SUSPLUGAS, <i>Chargé de cours,</i>		

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CHARLES DÉHAN
5, rue Vieille-Intendance

1938

ETUDE BOTANIQUE ET CHIMIQUE
D'UNE RUBIACÉE DU LITTORAL MÉDITERRANÉEN
CRUCIANELLA MARITIMA



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DE PHARMACIE

N° 265

ÉTUDE
Botanique et Chimique d'une Rubiacée
du Littoral méditerranéen
Crucianella maritima L.

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le 1938

PAR

VINCENT MASSA

Pharmacien

*Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université
(Mention : Pharmacie)*

JURY : { MM. JUILLET, *Professeur*, PRÉSIDENT.
CANALS, *Professeur*, Assesseurs.
SUSPLUGAS, *Chargé de cours*, }

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CHARLES DÉHAN
5, rue Vieille-Intendance

1938

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM. A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☞).....	<i>Doyen.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☞, ☞, C. ✱ G. O. ✱).....	<i>Assesseur.</i>
LEBLAYE (I. P. ☞).....	<i>Secrétaire.</i>

PROFESSEURS

MM. A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☞)....	<i>Pharmacie galénique et industrielle.</i>
C. HOLLANDE (I. P. ☞).....	<i>Zoologie et microbiologie.</i>
A. JUILLET (I. P. ☞).....	<i>Botanique et matière médicale.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☞, ☞, C. ✱, G. O. ✱).....	<i>Pharmacie chimique.</i>
E. CANALS (I. P. ☞).....	<i>Physique.</i>
M. MOUSSERON (A. ☞).....	<i>Chimie organique.</i>
P. JAULMES.....	<i>Analyse et Toxicologie.</i>
R. DOLIQUE (A. ☞), ch. du Cours	<i>Chimie minérale.</i>



DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (✱, I. P. ☞)

PROFESSEUR HONORAIRE

M. F. JADIN (O. ✱, I. P. ☞),

Doyen honoraire de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. A. ASTRUC (O. ✱, I. P. ☞).....	<i>Hydrologie.</i>
A. JUILLET (I. P. ☞).....	<i>Botanique.</i>
A. FAUCON (O. ✱, I. P. ☞, ☞, C. ✱, G. O. ✱).....	<i>Fonctions en chimie organique.</i>
M. MOUSSERON (A. ☞).....	<i>Chimie biologique.</i>
P. JAULMES.....	<i>Toxicologie.</i>
J. GIROUX.....	<i>Zoologie.</i>
J. SUSPLUGAS.....	<i>Cryptogamie.</i>
L. ASTRUC.....	<i>Législation pharmaceutique.</i>

MAITRE DE CONFÉRENCES

M. J. GIROUX

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. L. FARRÉ (I. P. ☞)....	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
J. SUSPLUGAS.....	<i>Histoire naturelle.</i>
J. GIROUX.....	<i>4^{me} Année.</i>

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

En témoignage d'affection

A MA MÈRE et A MON PÈRE

A MA FIANCÉE

V. M.

A mon Maître et Président de Thèse

Monsieur le Professeur A. JUILLET

Correspondant national de l'Académie de Médecine

Professeur à la Faculté de Pharmacie

Témoignage
de respectueuse reconnaissance.

V. M.

AVANT-PROPOS

Au sortir de notre deuxième année de Pharmacie, nous avons été accueilli avec beaucoup de bienveillance au Laboratoire de Botanique et de Matière médicale par M. le professeur JUILLET, qui a été l'inspirateur et le guide constant de ces recherches, après avoir été pour nous un maître éminent dont notre formation intellectuelle gardera une empreinte ineffaçable, non seulement par les conseils qu'il nous a sans cesse prodigués, mais aussi par l'exemple quotidien de son travail et de sa conscience. Aussi, au terme de nos études, c'est beaucoup moins un devoir qu'un vif plaisir d'exprimer toute notre gratitude envers celui qui a été pour nous le meilleur des maîtres et de lui présenter l'hommage de notre attachement et de notre respect.

Nos remerciements s'adressent aussi à M. le professeur CANALS, dont nous avons eu l'occasion d'apprécier la particulière bonté au cours de nos études. Il nous a toujours réservé le meilleur accueil dans son laboratoire pendant l'élaboration de ce travail, pour lequel il nous a accordé ses encouragements. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de notre dévouement.

Qu'il nous soit permis de formuler notre reconnaissance à M. SUSPLUGAS, chargé de cours, pour l'intérêt si cordial qu'il n'a cessé de nous porter durant nos recherches. Au seuil de sa carrière universitaire, par une nouvelle marque de sympathie, il nous fait l'honneur de siéger à notre jury de thèse : nous l'en remercions de tout cœur.

Au début de notre carrière professionnelle, nous emportons, soigneusement gardé en nous-même, l'enseignement scientifique et moral de nos maîtres. Nous prions M. le DOYEN et MM. les Professeurs de la Faculté de Pharmacie de Montpellier, d'accepter notre hommage de respectueuse reconnaissance.

Je tiens à remercier M. GIROUX, maître de conférences, de nous avoir toujours donné sa confiance et ses conseils, nous faisant bénéficier de ses connaissances en physiologie végétale.

C'est aussi un grand plaisir pour nous d'exprimer notre gratitude et notre affection à notre maître de stage, M. H. DIACONO, pharmacien supérieur, qui pour sa valeur professionnelle et scientifique sera toujours un exemple pour nous.

ÉTUDE BOTANIQUE ET CHIMIQUE
D'UNE
RUBIACÉE DU LITTORAL MÉDITERRANÉEN
CRUCIANELLA MARITIMA L.

INTRODUCTION

La famille des Rubiacées est un des groupes botaniques les plus étudiés, mais *Crucianella maritima* n'a été l'objet, jusqu'à ce jour, que de très rares observations. Elle n'a eu que le mérite d'attirer l'attention des phytogéographes, moins par ses caractères morphologiques que par ses associations et par le rôle qu'elle joue sans conteste dans la fixation du sable mouvant, si fréquent sur tout le pourtour du bassin méditerranéen.

Son étude permettait enfin de parfaire nos connaissances sur les espèces du genre *Crucianella*, tout au moins pour les espèces françaises.

Nous nous sommes donc appliqué à rechercher l'histoire botanique et la terminologie de cette espèce. Puis, en établissant sa localisation géographique, il nous a paru intéressant de rappeler quelques-unes des conceptions des phytogéographes pour tout ce qui touche à la répartition de cette espèce et de ses associations.

L'étude botanique de morphologie devait être complétée par des observations anatomiques, pour mieux comprendre les caractères propres à cette xérophyte. Cette étude anatomique devait enfin nous permettre d'interpréter certains résultats de l'analyse chimique.

L'analyse chimique de cette espèce a porté tour à tour

sur les substances minérales et sur les complexes organiques. Pour ces derniers, trois groupes avaient à nos yeux une importance primordiale : l'aspéruloside, les composés oxyanthraquinoniques et les tanoïdes.

La présence de l'aspéruloside chez de nombreuses Rubiacées nous incitait à rechercher cet hétéroside chez le *Crucianella maritima*.

Les considérations de HILL et RICHTER sur la constance des hétérosides oxyanthraquinoniques chez les Galiées devaient nous conduire aux mêmes recherches. Il nous a paru intéressant de fixer par ailleurs les relations existant entre la localisation de ces principes dans les organes souterrains et le rôle que pouvaient jouer la lumière et quelques-unes de ses radiations dans la formation de ces hétérosides.

Enfin, les corrélations établies entre les hétérosides oxyanthraquinoniques et les tanoïdes chez les Polygonées, nous ont engagé à étudier, chez le *Crucianella maritima*, l'évolution des tanoïdes et l'évolution des hétérosides chromogènes, caractéristiques de la tribu des Galiées.

PREMIERE PARTIE

TERMINOLOGIE.

MORPHOLOGIE. LOCALISATION GEOGRAPHIQUE

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS

1^o **Terminologie.** — **Historique.** — La plus ancienne citation de notre *Crucianella* paraît être due au naturaliste hollandais Rembertus DODONAEUS ; dans ses *Stirpium Historiae Pemptades* (1583), p. 357, un dessin est donné du *Crucianella maritima* ; il y est désigné sous le nom de *Rubia maritima*. Il semblerait, d'après une observation de Charles DE L'ESCLUSE que cette dénomination ait été empruntée aux botanistes de Montpellier et de Valence, comme nous le rapportons plus loin.

Sensiblement à la même époque, Jacobus Theodorus TABERNAEMONTANUS, dans ses *Eicones Plantarum* (Frankfort, 1590), p. 789, utilise une autre dénomination et adopte le terme de *Rubia marina* en signalant par ailleurs le nom vulgaire de « See-rôte » que nous pourrions traduire par « garance ou rouge de mer » (en opposition à « Fârber-rôte » = garance ou rouge des teinturiers).

Mais c'est au contemporain de TABERNAEMONTANUS, Charles DE L'ESCLUSE (Carolus CLUSIUS), que nous attribuons la première description détaillée de cette espèce dans : *Rariorum plantarum Historiae* (1601), p. 176.

« *Rubia marina*.

« Quadranguli sunt huic plantae caules, palmares magna ex parte, interdum pedalles geniculati, duri et lignosi, ad quorum singula

« genicula, quaterna folia, inferne, qua cauli inhaerent, latiuscula,
« extrema parte mucronata rigidiuscula, candicantia, stellae instar
« in orbem adnascuntur et subinde in alis ramuli numerosis foliis
« brevioribus et valde consertim nascentibus ornati, in quibus oblongi
« flosculi, radiati, pallidi : radix crassa, dura, foris intensius rubet,
« intus rufescit ».

Charles DE L'ESCLUSE, qui vint en 1550 étudier la Botanique à Montpellier sous la direction de RONDELET (MARTINS, 1854), en donne une répartition géographique ne manquant point d'à-propos pour un élève de l'Université de Montpellier.

« In Mediterranei maris, quod Hispaniam et Galiam Narbonnensium alluit, littore, frequens nascitur, praesertim vero circa Calpem
« et Valentiam, ubi eam in peregrinatio mea Hispanica colligebam
« et saepius etiam ante, littore illo quod supra stagnum a Peraul est,
« ac in montem Setium extenditur: ubi florebat a estatis initio ».

Il a bien soin d'indiquer que la dénomination *Rubia marina* n'est pas la dénomination la plus ancienne ; c'est *Rubia maritima*.

« *Rubiam maritimam* vocabant priorem illam MonsPELLIANI et
« Valentini, quia ad *Rubiae legitimae* formam quodammodo accedit :
« quibus autem facultatibus sit praedita, nihil compertum habeo ».

Jean BAUHIN, dans *Historia Plantarum* (1651), désigne *C. maritima* sous le nom de *Rubia Maritima Narbonnensium* ; il en donne dessin et description (t. III, p. 721), rappelant d'autre part les dénominations connues jusqu'alors, entre autres :

Erythrodanum marimum (*Hortus Lugduno-Batavi Catalogus*, p. 1385) et *Crucialis maritima Caesalpini*, à propos de laquelle il juge opportun d'émettre un doute :

« Sed quum Caesalpini Crucialis sit minima quatuor digitorum ego
« ad hanc non refero ».

Le terme *Erythrodanum marimum*, qui nous paraît avoir été peu employé, a comme origine le terme grec *ερυθροδανον* ou *ερυθροδανον* : garance (MATTHIOLE, 1565, p. 919).

J. RAIH rappelle, dans son *Historia Plantarum* (1693), p. 485, les dénominations admises jusqu'à lui et il reproduit en langue anglaise le terme vulgaire donné par TABERNAE-MONTANUS : « seamadder » (garance maritime).

La dénomination de J. BAUHIN, *Rubia maritima Narbonensium*, a été conservée par P. MAGNOL (*Botanicum Montpellierense*, 1686, p. 225-226), qui cite la localisation de l'espèce à « Maguelone, Peral » (Pérols), jusqu'à la montagne de Sète ; il devait, dans son *Novus Character Plantarum* (1720), substituer à cette appellation celle adoptée par TOURNEFORT.

En effet, en 1694, TOURNEFORT, dans ses *Eléments de Botanique* (t. I, p. 106 et t. II, planche 50), a rejeté le terme de *Rubia* et créé celui de *Rubeola* qu'il place parmi les Tetrandria monogynia, entre le *Jalap* et le *Trachelium*, et fait du *Rubia maritima* un *Rubeola maritima*.

Dans son *Plantarum Historiae Universalis Oxoniensis* (édition posthume de 1699, p. 333), R. MORISSON détache lui aussi *Crucianella maritima* du genre *Rubia*, mais en fait un *Pseudo-Rubia* : *Pseudo-Rubia procumbens maritima*. Il explique d'ailleurs son interprétation :

« semen in utriculis tenue, oblongum, fuscum, simpliciter con-
tinetur : quo a *Rubiis* genuinis, cum reliquis succedentibus, discri-
minatur ».

En 1735, Ch. LINNÉE (*Systema Plantarum*, première édition) adoptait le nom générique de *Crucianella* et donnait, en dénomination binominale, le terme de *Crucianella maritima*.

Cette dénomination linnéenne a subsisté jusqu'à nos jours sans synonymie. Toutefois S. G. GMELIN, dans les *Mémoires de l'Académie de Saint-Pétersbourg* (1818), S. VI, t. 11, p. 492, a cru devoir substituer au terme générique *Crucianella*, celui de *Laxmannia* (1), mais celui-ci ne pouvait et ne devait prévaloir.

Sans doute, H. BAILLON (1880) considère-t-il le genre *Crucianella* comme une section du genre *Asperula*, mais la dénomination générique *Crucianella* n'en a pas moins subsisté.

2° Place dans la classification. — Le genre *Crucianella* demeure très voisin des genres *Asperula*, *Rubia*, *Galium*.

(1). — Terme attribué par R. Brown à une Liliacée Johnsoniée, employé également par F. L. Fischer pour désigner le genre *Colluria* et utilisé enfin par G. Forster pour désigner le genre *Petrobium* de R. Brown (Composées, Helianthoïdées).

DE CANDOLLE (*Prodromus Systematis Naturalis regni vegetabilis*) (1830) le place parmi les Stellatées, avant-dernière tribu des Rubiacées, le maintenant au voisinage des *Asperula*. Quelle que soit la division de cette famille (BENTHAM et HOOKER, BAILLON, VAN TIEGHEM, EISCHLER, ENGLER et PRANTL) : Rubiées, Galiées, Psychotrinées-Galiées, la parenté de *Crucianella* et d'*Asperula* est à bon droit maintenue.

Comme le rappelait H. BAILLON (1880), les *Crucianella* ne « sont que des *Asperula* dont les ovules sont à peu près basilaires et dressés, et dont le style a souvent les deux branches inégales. Leurs fleurs, sessiles et accompagnées de deux bractées, sont souvent disposées en épis allongés de cymes ».

Le genre *Crucianella* est décrit comme suit par DE CANDOLLE (*loc. cit.*, t. IV, p. 587) :

« Calycis tubus ovatus, limbus nullus distinctus. Corolla tubulosa
« elongata infundibuliformis 4-5 loba, lobis saepe productis in appen-
« dicem setaceam inflexam. Stamina 4-5 inclusa, antherae lineares.
« Stylus apice summo bilobus, corollae tubo brevior. Fructus bipar-
« tibilis non coronatus, mericarpiis semiovatis oblongisve indehis-
« centibus. Herbae interdum ima basi suffrutescentes. Folia vera
« opposita, stipulis filiformibus 1-3 utrinque adjectis. Florum bra-
« ctcae 3 nempe 1 extérieur folium caulinum repraesentans, 2 laterales
« oppositaefolia ramusculi floridi repentis, omnes ovario longiores
« calyculum simulant. Spicae nunc elongatae subcontinuae, nunc
« capitatae, nunc floribus fasciculatis pedunculatis interruptae ».

Il nous paraît inutile de donner ici une description personnelle de *Crucianella maritima* ; elle ne saurait manquer d'être prétentieuse, ne pouvant apporter à la description de cette espèce le moindre document nouveau ; nous rapportons ci-après la description parfaite qu'en a donnée DE CANDOLLE :

« *Crucianella maritima*. — Suffrutescens procumbens ramosissima
« glauca glabra, foliis quaternis, lanceolatis rigidis marginatis mu-
« cronatis, floribus axillaribus aut interrupte spicatis pentameris. In
« arenosis maritimis secus Mediterraneum ».

3^e Espèces du genre *CRUCIANELLA* appartenant à la flore française. — Indépendamment du *Crucianella maritima* L., le genre *Crucianella* est représenté en France par :

Crucianella angustifolia L., fréquent aux environs de Montpellier (garrigues et champs incultes).

Dans tout le Midi et le Centre jusqu'aux bords de la Loire, en Corse sur les lieux arides.

Crucianella latifolia L. (*C. Monspelliaca* L.). Existe actuellement sur quelques points aux environs de Montpellier et paraît être beaucoup plus rare qu'autrefois, tout au moins d'après nos observations et celles de botanistes montpelliérains. LORET et BARRANDON l'indiquaient dans les « terrains secs et pierreux à Viols, Saint-Guilhem-le-Désert, Saint-Jean-de-Fos, Puéchabon, Aniane, Saint-Jean-de-Buèges, Roquebrun ».

Existe non seulement dans les lieux secs et pierreux du Languedoc, mais aussi en Provence, jusque dans l'Isère et en Corse.

On observe çà et là, dans le département du Gard (Calvisson, aux environs de Nîmes), un *Crucianella* subspontané : *Crucianella stylosa* Trin. (= *Asperula glomerata* Griseb.), originaire d'Orient.

Enfin, *Crucianella patula* L. d'Espagne et d'Afrique du Nord, qui fut observé et signalé dans la banlieue de Montpellier, à Port-Juvénal, par D. A. GODRON en 1853 et par DELILE en 1874 (A. THELLUNG, 1912), a disparu : nous ne l'avons pas retrouvé.

CHAPITRE II

RÉPARTITION GÉOGRAPHIQUE DU

CRUCIANELLA MARITIMA

Crucianella maritima vit sur toutes les dunes côtières du bassin méditerranéen. Cette espèce affectionne tout particulièrement les sables très fins formant les dunes si caractéristiques de ce littoral ; *Crucianella maritima* contribue

d'ailleurs puissamment à la fixation de ces dunes, et s'y présente en associations si caractéristiques qu'un terme spécial, le *Crucianelletum* en consacre l'importance.

1^o Localisation géographique. — Sur le littoral méditerranéen français, COSTE (1903) cite cette espèce sur les dunes marines du Roussillon, du Languedoc, de Provence et de la Corse.

Cette localisation sur le littoral méditerranéen français avait été parfaitement indiquée par les botanistes du ^{xvi}^{me} et du ^{xviii}^{me} siècle. Nous avons rapporté dans le chapitre précédent, à propos des dénominations anciennes, une répartition géographique qui est déjà fort explicite. La localisation si précise de Ch. DE L'ESCLUSE correspond presque exactement à celle que nous pourrions donner de nos jours. Elle est d'ailleurs confirmée par les observations de BENTHAM (1826), puis de LORET et BARRANDON (1887). Sa fréquence dans la région montpelliéraine paraît bien être en rapport avec l'ancienneté de son habitat.

Vers les côtes de Provence, *Crucianella maritima* est signalé par DE POUZOLS (1862) sur les « sables maritimes d'Aigues-Mortes ».

H. ROUX (1881) indique *Crucianella maritima* au cap Croisette, près de Marseille, tout autour de Toulon, à Hyères, à Cannes, au golfe Juan.

Vers le Roussillon, L. MARTY (1813) signale *Crucianella maritima* sur les plages de l'Aude : la Calpe, la Nouvelle, la Franqui et le cap Leucate. PICOT DE LAPEYROUSE (1813) citait notre Rubiacée autour de Collioure et de Banyuls, localisation complétée dans le Catalogue de G. GAUTIER sur les dunes et les plages de Canet à Collioure, dans la zone des Salsolacées : elle y est assez rare.

En Espagne, WILLKOMM et LANGE (1870) l'ont indiqué sur les rivages sablonneux de la Méditerranée (Catalogne) et autour de Gibraltar. Selon H. KNOCHE (1922), le *Crucianella maritima* est commun aux Baléares sur les plages sablonneuses de Minorque et de Majorque.

J. BRAUN-BLANQUET et R. MAIRE (1921) l'ont retrouvé au Maroc sur la plage de Rabat, sur la Grande Ile de

Mogador. Il a été observé dans le Rif espagnol, à Iidum et Ismoar (F. SENNEN et MAURICIO, 1933).

En Algérie, le *Crucianella maritima* habite sur toutes les dunes de sable du littoral (BATTANDIER et TRABUT, 1902). En Tunisie, le *Crucianella maritima* forme des peuplements importants (E. BONNET et C. BARRATTE, 1896 ; MURBECK, 1905) à Tabarka, à Carthage, à la Marsa, sur les dunes maritimes de la presqu'île du Cap Bon, du golfe d'Hammamet et autour de Sousse. Nous avons eu l'occasion de vérifier nous-même l'existence de cette Rubiacée dans la plupart de ces stations et particulièrement sur les dunes d'Hammamet, d'Hammam-Sousse, de Sousse et sur le littoral sablonneux séparant Sousse de Monastir.

Le *Crucianella maritima* se retrouve en Tripolitaine, près de Benghazi (à la pointe Djouliana), aux environs de Tripoli et sur les sables de Tpbrouk (E. DURAND et G. BARRATTE, 1910 ; BÉGUINOT et VACCARI, 1912).

Il existe en Egypte, à Ras-Kenaïs, Mariut, Montaza, Alexandrie, Damiette et Port-Saïd (R. MUSCHLER, 1912), sur la côte allant d'Egypte jusqu'à Jaffa (G. E. POST, 1900), en Turquie et en Grèce (WILLKOMM et LANGE, 1870).

Enfin, *Crucianella maritima* est fréquent en Italie, le long de la côte ouest, de la Ligurie à la Calabre, et sur les rivages de la Sardaigne, de la Sicile, de l'île d'Elbe, de Lampedouse, sur les côtes de l'île de Malte (A. FIORI et J. PAOLETTI, 1908).

Il est à remarquer, dans cette localisation géographique, que *Crucianella maritima* est très étroitement fixé dans le bassin méditerranéen. Sans doute le retrouve-t-on sur les plages de Rabat et sur l'île de Mogador, et il échappe ainsi, en ces seuls points, à sa localisation sur le littoral méditerranéen ; mais sur la côte européenne, il ne franchit pas Gibraltar.

2° Caractères phytogéographiques. — Associations. — *LE CRUCIANELLETUM.* — Sur les plages sablonneuses du littoral languedocien, le *Crucianella maritima* forme des peuplements très caractéristiques, où les divers individus entremêlent leurs rameaux étalés sur le sable. En dehors de la courte période de végétation hivernale et printanière, ce

sont de petites touffes grisâtres, hérissées, d'une plante misérable aux feuilles desséchées, et recroquevillée ou tassée sur les monticules de sable de dunes basses. Ailleurs, elle s'étale sur de hautes dunes en régression, où, déchaussée par les érosions, elle pend lamentable, balottée par le vent, retenue par quelques grosses racines purpurines sur les éboulis de sable. Ça et là, enfin, sur le littoral languedocien, les rameaux rugueux du *Crucianella maritima* prennent une couleur jaune d'or assez spéciale, due à la présence de *Parmelia parietina* qui lui communique un *facies lichénique* assez inattendu (G. KUHNHOLTZ-LORDAT, 1923).

Le *Crucianella maritima* vit sur un sable fin, gris jaunâtre, très mobile en surface, humide à une faible profondeur avec de nombreux débris plus ou moins fragmentaires de coquilles de mollusques lamellibranches ; la teneur en carbonate de calcium y atteint et dépasse 20 pour 100.

Ces touffes de *Crucianella maritima* constituent, pour les produits de balayage éolien sur les dunes, des obstacles et un système d'arrêt pour les graines d'un très grand nombre d'espèces. Cette faculté est accentuée par le caractère de plante vivace et par la longévité des touffes ; le *Crucianella maritima* contribue ainsi à des peuplements divers.

Il joue un rôle dans l'entretien des dunes comme obstacle au transport éolien du sable. Mais, comme tant d'autres espèces, il n'est pas assez malléable pour s'adapter à tous les stades de l'évolution des dunes. Son organisation définitive individuelle ne lui laisse que des possibilités réduites : plante à racine pivotante, pauvre en racines secondaires, il ne résiste pas, quand il est isolé, au déchaussement déclenché par les tourbillons d'un vent violent capable d'attaquer la dune et de la miner par érosion. Il ne lutte qu'en se groupant par plusieurs individus, et cette sociabilité collective lui assure alors une âpre défense du substratum. A cet égard, le *Crucianella maritima* est bien supérieur à son associé, le *Teucrium Polium*, malgré l'abondant chevelu radicaire de cette Labiée, ses rameaux tomenteux et bien appliqués sur le sol, mais espèce dispersée en individus isolés.

Il ne saurait, par contre, se mesurer avec le *Pancratium maritimum*, si parfaitement organisé pour résister à un dé-

chaussement mortel et pour survivre à la ruine de la dune (KÜHNHOLTZ-LORDAT, 1923).

Le rôle de *Crucianella maritima* dans l'édification de la dune n'est donc pas celui d'un constructeur initial. Du Rhône aux Pyrénées, il apparaît sur les dunes déjà édifiées comme un troisième stade, l'*Agropyretum* et l'*Ammophiletum* étant les deux premiers. Le croquis ci-joint, emprunté à KÜHNHOLTZ-LORDAT, synthétise cette lente évolution de la dune ; il fixe et explique l'emplacement le plus typique de *Crucianelletum*.



Fig. 1. — Schéma de l'évolution des dunes :

- I. — *Pro-ammophiletum*. — Stade de jeunesse des dunes.
- II. — *Ammophiletum*. — Stade adulte des dunes.
- III. — *Crucianelletum*. — Dégénérescence des dunes.
- IV. — Cultures, nivellement.

Les éléments de cette association sont fort complexes. Parmi les caractéristiques figurent les espèces type de l'*Ammophiletum* en régression et des espèces nouvelles non préexistantes d'importance variable, constituant un assemblage nettement xérophile.

Tableau de la D'agnose synthétique du **Crucianelletum**

(d'après KÜHNHOLTZ-LORDAT)

Ammophiletum = Q		CRUCIANELLETUM	Q = Crucianelletum	
E-M	M	Régressives	E-M	M
3 — 4	4	<i>Ammophila arenaria</i>	0 — 2	+
+ — 2	2	<i>Medicago marina</i>	0 — 2	+
+ — 2	1	<i>Scleropoa maritima</i>	0 — 2	+
0 — 1	+	<i>Polygonum maritimum</i>	0 — +	
0 — 1	+	<i>Euphorbia Peplis</i>	0 — +	+
ESPÈCES A VARIATIONS QUANTITATIVES PEU APPRÉCIABLES				
1 — 2	2	<i>Euphorbia Paralias</i>	1 — 2	2
1 — 3	2	<i>Echinophora spinosa</i>	1 — 4	2
1 — 2	1	<i>Eryngium maritimum</i>	+ — 2	1
0 — 4	2	<i>Anthemis maritima</i>	0 — 4	2
+ — 2	2	<i>Malcolmia littorea</i>	+ — 2	2
0 — 2	+	<i>Convolvulus Soldanella</i>	0 — 2	+
0 — 2	+	<i>Stachys maritima</i>	0 — 2	+
+ — 3	2	<i>Cakile maritima</i>	1 — 3	2
+ — 2	1	<i>Salsola Kali</i>	+ — 2	1
0 — 3	+	<i>Cyperus schaenoides</i>	0 — 1	+
0 — 3	1	<i>Cynodon Dactylon</i>	+ — 3	1
0 — 1	+	<i>Xanthium macrocarpum</i>	0 — 1	+
0 — 1	+	<i>Hypochaeris radicata</i>	+ — 1	+

Ammophiletum = Q		CRUCIANELLETUM	Q = Crucianelletum	
E—M	M	RÉGRESSIVES	E—M	M
+ — 1	1	<i>Silene conica</i>	+ — 1	1
1 — 3	2	<i>Vulpia uniglumis</i>	1 — 3	2
1 — 3	2	<i>Kaeleria villosa</i>	1 — 3	2
1 — 3	2	<i>Bromus maximus ambigens</i>	1 — 3	2
0 — +	+	<i>Scleropoa loliacea</i>	0 — +	+
0 — +	+	<i>Montagnites Candollei</i>	0 — +	+
0 — +	+	<i>Psilocybe ammophila</i>	0 — +	+
Progressives				
0 — 3	2	<i>Crucianella maritima</i>	1 — 4	3
+ — 2	1	<i>Helichrysum Staechas</i>	+ — 3	2
+ — 2	1	<i>Teucrium Polium</i>	+ — 3	2
0 — 2	+	<i>Artemisia campestris</i>	+ — 1	+
0 — +	+	<i>Ononis ramosissima</i>	0 — 1	+
+ — 2	1	<i>Centaurea aspera</i>	+ — 2	2
0 — 2	+	<i>Clematis Flammula</i>	+ — 2	1
0 — 2	+	<i>Medicago littoralis</i>	+ — 3	1
0 — 1	+	<i>Tribulus terrestris</i>	0 — 1	+
0 — 1	+	<i>Alyssum maritimum</i>	+ — 2	1
+ — 1	+	<i>Pancratium maritimum</i>	1 — 2	1
0 — 2	+	<i>Crepis bulbosa</i>	0 — 3	1

Ammophiletum = Q		CRUCIANELLETUM	Q = Crucianelletum		
E — M	M	PROGRESSIVES	E — M	M	
0 — 1	+	<i>Aristolochia Clematidis</i>	0 — +	+	
0 — 2	+	<i>Matthiola sinuata</i>	+ — 2	1	
+ — 1	+	<i>Scabiosa maritima</i>	+ — 1	1	
0 — +	+	<i>Verbascum sinuatum</i>	+ — 1	+	
0 — +	+	<i>Scolymus hispanicus</i>	0 — 1	+	
0 — +	+	<i>Chondilla juncea</i>	+ — 1	1	
0 — 1	+	<i>Plantago arenaria</i>	+ — 2	1	
0 — +	+	<i>Reseda alba</i>	0 — 1	+	
0 — +	+	<i>Glaucium luteum</i>	0 — 1	+	
0 — 1	+	<i>Erodium cicutarium pilosum</i>	+ — 1	+	
0 — 1	+	<i>Lagurus ovatus</i>	0 — 2	1	
		<i>Parmelia parietina</i>			
Formes biologiques		ESPÈCES NCN PRÉEXISTANTES	Q.		S.
			E — M	M	
H. ét.		<i>Ephedra distachya</i>	0 — 3	+	3 — 4
Th. fasc. ér.		<i>Phleum arenarium</i>	0 — 2	1	1
Th. fasc. ér.		<i>Scleropoa hemipoa</i>	0 — 1	+	1
Th. piv. dif.		<i>Orlaya maritima</i>	0 — +	+	1
Ch. piv. dif.		<i>Coris mouspelensis</i>	0 — +	+	1
Ch. piv. ér.		<i>Rumex tingitanus</i>	0 — 1	+	2

Ammophiletum = Q	CRUCIANELLETUM	Q = Crucianelletum		
Formes biologiques	FORMES NON PRÉEXISTANTES	Q.		S.
		E. M.	M.	
Th. piv. ros.	<i>Hypochaeris glabra</i>	Erangères rares ça et là	+	1
Th. piv. ros.	<i>Draba verna</i>		+	1
Th. ér.	<i>Lamium amplexicaule</i>		+	1
G. b.	<i>Allium polyanthum</i>		+	1
H. ér.	<i>Asparagus officinalis</i>		+	1 - 2

Ce facies se retrouve sur d'autres points du littoral méditerranéen, telle la description qu'en donne BRAUN-BLANQUET en Catalogne (1936).

Le Crucianelletum constitue une étape dans la conquête des sables maritimes par la végétation. Dans les conditions favorables, les espèces du Chêne vert apparaissent parmi celles du Crucianelletum, sur la dune stable et une chênaie d'yeuses se constitue progressivement, comme le montrent les observations de TALLON (1930-1933) et de BRAUN-BLANQUET (1936) en Provence. Des cultures, et notamment celle de la vigne, peuvent y être pratiquées, à condition toutefois d'observer certaines précautions indispensables.

Ailleurs, au contraire, le vent et les incursions marines compromettent et arrêtent même cette évolution progressive, en entraînant le sable des parties vulnérables. Le vent détermine d'autre part la formation de ces grandes excavations ou « caoudeyres », décrites par KÜHNHOLTZ-LORDAT.

De toutes façons, les *Crucianella* et autres espèces se trouvent ainsi déchaussés, arrachés et l'association disparaît avec la dune.

Le Crucianelletum des phytogéographes nous apparaît donc dans la série évolutive, tantôt comme un essai avorté, tantôt comme une victoire définitivement acquise.

DEUXIÈME PARTIE

ANATOMIE

D'après nos références bibliographiques, il ne semble pas que l'anatomie du *Crucianella maritima* ait fait l'objet d'une étude spéciale. Le *Crucianella maritima* est cité épisodiquement dans les travaux de J. VESQUE (1885), de SOLEREDER (1893) et de ROUY (1921) sur l'anatomie des Rubiacées en général. WARMING (1897), CHERMEZON (1910) ont fait des études de la feuille du *Crucianella maritima*, s'appliquant à mettre en lumière ses caractères de xérophilie et d'halophilie.

Aussi nous a-t-il paru nécessaire de consacrer quelques pages à l'étude anatomique de cette espèce, étude indispensable à la localisation de certains principes et, d'autre part, permettant de mettre en évidence des caractères d'ordre général.

CHAPITRE PREMIER

LES APPAREILS VÉGÉTATIFS

1° **La racine.** — La racine ne possède une structure primaire que pendant fort peu de temps. Dans des racines ne dépassant pas 0 mm. 7 de diamètre, les formations secondaires sont déjà très nettes, aussi bien dans le tissu cortical que dans le cylindre central. D'ailleurs, nous n'avons pu utiliser que du matériel récolté dans les dunes, les germinations, qui seules nous eussent donné un matériel d'étude

convenable, n'ayant jamais pu être réalisées malgré de très nombreux essais.

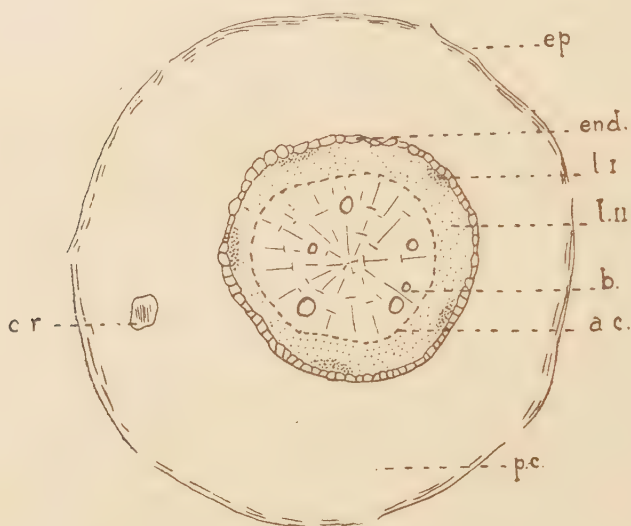


Fig. 2 — Racine jeune (diam. = 0,8 mm) ;
a. c. cambium ; *b.* bois ; *c. r.* cellules à raphides ; *end.* endoderme ;
ép. épiderme ; *l. I.* liber primaire ; *l. II.* liber secondaire ;
p. c. parenchyme cortical.
 Gr. = 1 × 45.

Les jeunes racines (0 mm. 7 à 0 mm. 8) montrent une assise subéreuse périphérique due à une subérisation de l'assise corticale la plus externe ; cette assise subéreuse s'exfolie de très bonne heure. Le parenchyme cortical, constitué par de grosses cellules prismatiques, présente çà et là des cellules à raphides d'oxalate de calcium.

Ce tissu cortical est limité par un endoderme à grosses cellules irrégulières et à parois subérisées.

Le péri-cycle est peu apparent. Il enveloppe un anneau de liber secondaire continu et surmonté de quatre ou cinq plages de liber primaire prenant de très bonne heure les caractères de kéralenchyme.

Le cambium, très actif, donne un tissu vasculaire hétérogène constitué par quelques gros vaisseaux noyés dans des fibres ligneuses compactes et fortement incrustées. Le tissu médullaire n'est pas distinct.

Cette structure est cependant des plus fugaces. Bientôt, sous l'action du suber formé par une assise génératrice d'ori-



Fig. 3. — Racine jeune (diam. = 0,7 mm).
a.c. cambium ; *b.* bois ; *c.r.* cellules à raphides ; *end.* endoderme ;
l. liber ; *p.c.* parenchyme cortical.
Gr. = 1 × 335.

gine péricyclique, tout le tissu cortical est exfolié. La racine est dès lors constituée :

- par un anneau épais de tissus subéreux en exfoliation permanente,
- par un anneau de liber compact avec quelques cellules à raphides,

et par un axe ligneux formé de fibres irrégulières dans lesquelles sont noyées quelques gros hadrocytes.

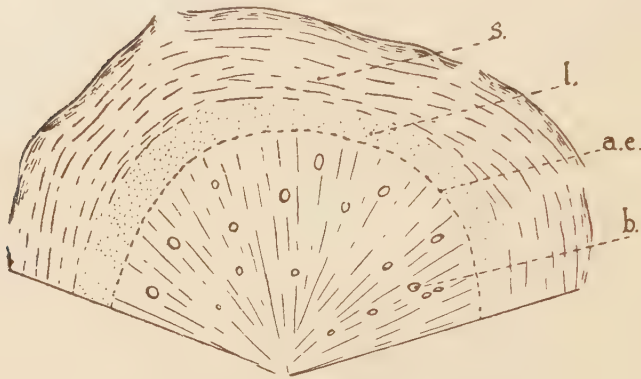


Fig. 4. — Racine âgée.
a.e. cambium; b. bois; l. liber; s. suber.
Gr. = 1 × 20.

Cette structure se maintiendra jusqu'à la mort du végétal avec, comme seules variantes, une diminution continue du tissu libérien, de plus en plus écrasé dans les régions externes, tandis que l'assise subéreuse ne cesse de fonctionner, le suber s'exfoliant en longues bandes irrégulières. L'axe ligneux s'accroît régulièrement et sans présenter de caractères spéciaux.

2° **La tige.** — Observée sur des coupes pratiquées en série sur les bourgeons terminaux, la structure anatomique de la tige ne montre que de très rares particularités.

De bonne heure apparaît un épiderme tapissant un parenchyme cortical formé de cellules régulières laissant entre elles quelques méats. Parmi ces cellules corticales sont disséminées, dès le plus jeune âge de la tige, des cellules à raphides d'oxalate de calcium, sans localisation particulière.

La structure primaire de la tige est fugace. Au voisinage immédiat du bourgeon terminal, lorsque la tige est encore enveloppée par les ébauches foliaires, il semble que deux cordons vasculaires se forment d'abord suivant une

ligne diamétrale, formation suivie peu après par celle de deux autres cordons placés sur une ligne diamétrale et perpendiculaire à la première, d'ailleurs en relation avec la

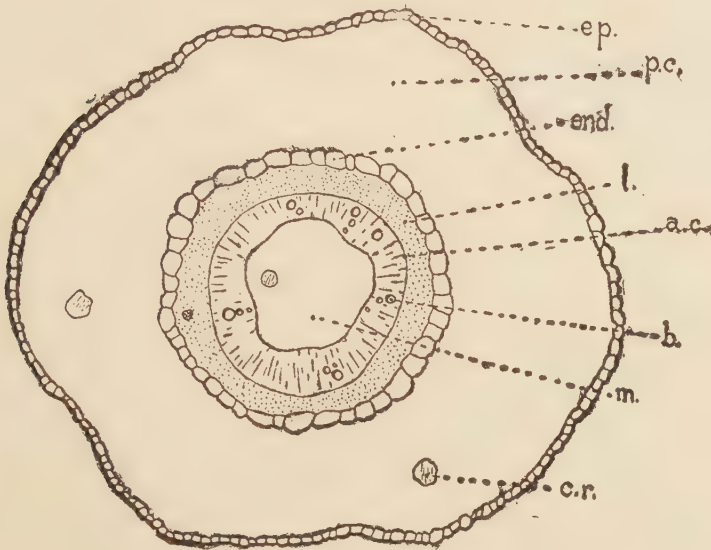


Fig. 5. — Tige jeune.

a.c. cambium ; *b.* bois ; *c.r.* cellules à raphides ; *end.* endoderme ;
ép épiderme ; *l.* liber ; *m.* moelle ; *p.c.* parenchyme cortical.

Gr. = $4 \times 4^{\frac{1}{2}}$.

disposition foliaire. Mais bientôt les formations secondaires surgissent et donnent naissance à un système vasculaire du type gamodesme. Ce système est déjà réalisé dans les tiges ayant moins de 0 mm. 5 de diamètre.

L'endoderme n'apparaît que très tard, lorsque les tissus vasculaires secondaires occupent déjà une épaisseur notable. Cet endoderme est formé de hautes cellules assez régulières. Les membranes de ces cellules se subérisent sur toute leur surface ; elles montrent çà et là, plus souvent au point de jonction avec d'autres cellules libériennes ou corticales, de petites nodosités fortement incrustées de subérine et fixant énergiquement le Sudan III ou la fuchsine ammoniacale (fig. 6).

Le péricycle n'est pas visible. Dans le liber secondaire

et dans le tissu médullaire existent des cellules cristallifères.

Cette structure est bientôt modifiée par la formation et

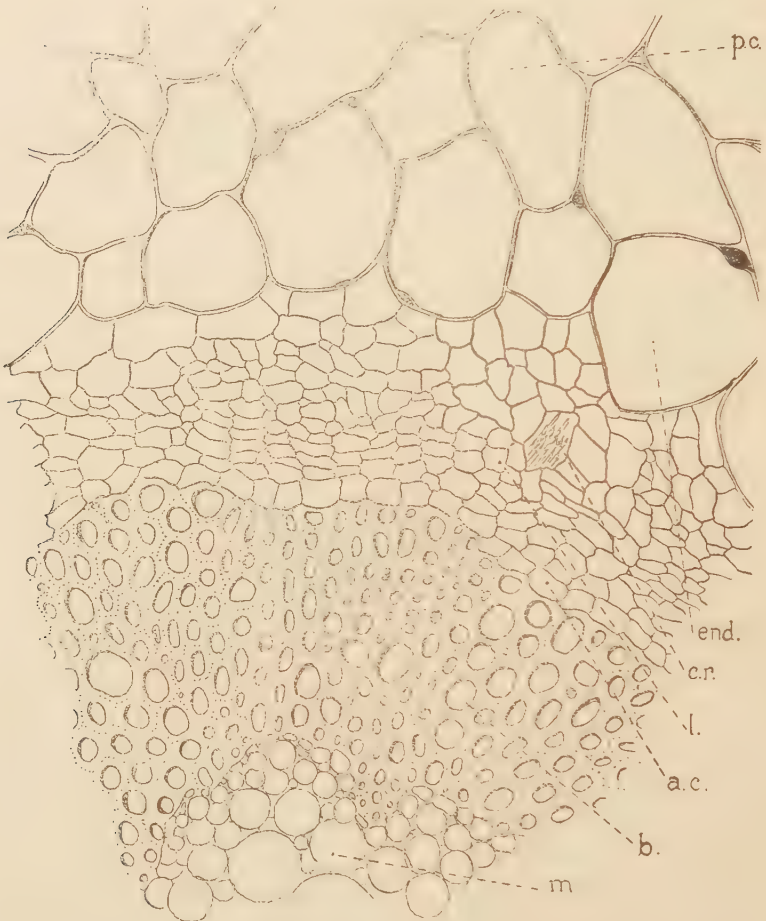


Fig. 6. — Tige jeune.

a.c. cambium ; *b.* bois ; *c.r.* cellules à raphides ; *end.* endoderme ; *l.* liber ;
m. moelle ; *p.c.* parenchyme cortical.

Gr. = 1 × 325.

le fonctionnement d'une assise génératrice subéreuse, d'origine péricyclique ; comme dans la racine, cette assise génératrice subéreuse donne rapidement une épaisse couche de suber qui élimine, par exfoliation, tout le parenchyme cor-

tical. Les tiges qui ont subi cette exfoliation et qui bénéficient de ce revêtement subéreux, présentent l'allure que nous ont montrée les racines âgées :

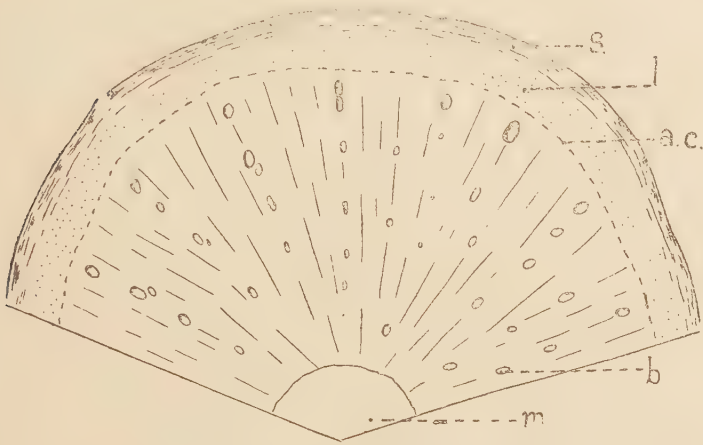


Fig. 7. Tige âgée.

a.c. cambium ; *b*, bois ; *l*, liber ; *m*, moelle détruite ; *s*, suber.

Gr. = 1 × 20.

anneau subéreux s'exfoliant en surface et régénéré constamment en profondeur ;

liber secondaire avec cellules à raphides ;

anneau de bois dans lequel les vaisseaux sont noyés dans un abondant tissu fibro-vasculaire. Par contre, le tissu médullaire se déchire dans la partie centrale ; ses éléments constitutifs sont peu à peu détruits et la tige devient creuse.

Dans la plupart de ces tissus (parenchyme cortical quand il existe encore, liber, moelle), nous avons trouvé de l'oxalate de calcium en raphides, comme l'ont indiqué J. VESQUE et SOLEREDER.

3° Le rhizome. — Le rhizome présente ces mêmes caractères par son évolution et sa structure. On y observe le même système d'exfoliation du parenchyme cortical sous l'influence d'une assise génératrice subéreuse, d'origine péri-cyclique. Le liber et le bois offrent les mêmes dispositifs ;

seule la moelle diffère : elle persiste presque en entier, ne se déchirant, et sur une petite surface, que dans la partie centrale.

4° **La feuille.** — La feuille est sessile, aciculée, peu épaisse, mais coriace. Sur tout le pourtour, elle présente une marge translucide, de consistance cornée, donnant l'impres-

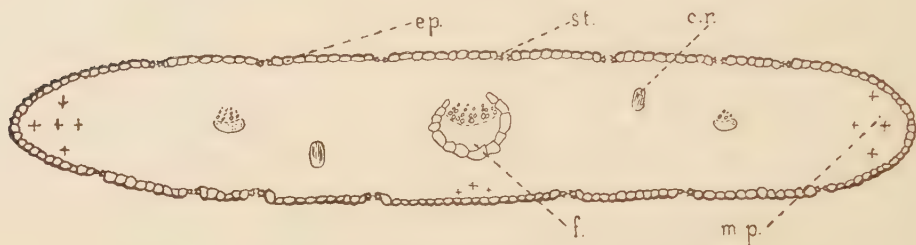


Fig. 8. — Feuille.

c.r. cellules à raphides ; *ep.* épiderme ; *f.* faisceau libéro-ligneux ; *st.* stomates ; *t.* tissu marginal. Gr. = 1×18 .

sion d'un double biseau, alors qu'en réalité le bord de la feuille est simplement arrondi.

La structure anatomique de cette feuille n'offre pas de caractères particuliers.

L'épiderme est fortement cutinisé. De face, les parois latérales sont ondulées et les cellules sont presque toutes allongées suivant le grand axe de la feuille. D'après WARMING, l'épiderme supérieur est formé de cellules plus hautes que celles de la face inférieure ; cependant, elles nous ont paru identiques, comme l'avait d'ailleurs observé CHERMEZON.

Cet épiderme présente, sur la face inférieure et sur la face supérieure, de nombreux stomates du type Iris, légèrement enfoncés entre les cellules épidermiques ; ces stomates ont tous les caractères des stomates normaux de Rubiacée (VESQUE, SOLEREDER, CHODAT) ; ils sont flanqués de cellules péristomatiques en général plus réduites que les cellules avoisinantes ; le plus souvent, deux cellules sont appliquées contre les cellules péristomatiques parallèlement au grand axe de l'ostiole.

Le mésophylle est entièrement chlorophyllien et il est formé de cellules à peu près semblables, exception faite

des éléments cellulaires constituant les bords transparents de la feuille. Sous chaque épiderme s'étale une double assise palissadique, lacuneuse, formée de cellules plus ou

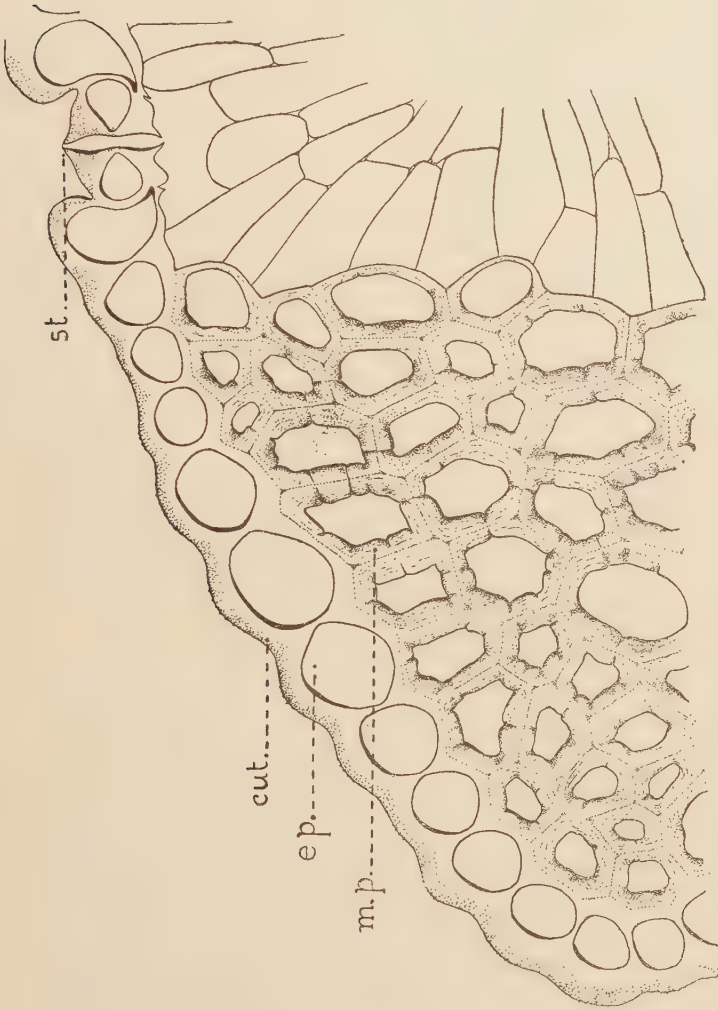


Fig. 9. — Bord de la feuille.
cut. cuticule; *ep.* cellules épidermiques; *m.p.* membranes pecto-cellulosiques épaissies,
Gr. = 1×510 .

moins régulières, à parois minces. Les espaces lacunaires varient dans le tissu palissadique suivant l'âge de la feuille. Le mésophylle profond est irrégulier et lacunaire; il est lui-même chlorophyllien et enveloppe de petits cordons vasculaires.

Au niveau de la nervure médiane, le tissu chlorophyllien fait défaut et l'épiderme est renforcé par quelques cellules à membranes pecto-cellulosiques épaissies.

Dans le mésophylle et même dans les feuilles très jeunes existent, généralement en profondeur, de grosses cellules à raphides. Ces formations cristallifères sont extrêmement précoces, on les observe déjà dans les petites feuilles constituant le bourgeon terminal.

Aux bords de la feuille, le mésophylle fait place à un tissu particulier absolument différent des éléments cellulaires constituant la masse principale du parenchyme foliaire. Ce tissu a été vu par CHERMEZON qui le considère comme un collenchyme. En réalité, ce sont des cellules à parois épaissies, d'aspect nacré, canaliculées et stratifiées. Les canalicules ne sont pas ramifiés et peuvent être suivis sur tout leur parcours, d'une cavité cellulaire à l'autre. La lamelle moyenne est apparente, sans coloration. Sur les coupes, les parois de ces cellules sont souvent dilacérées par le rasoir et les strates d'épaississement se détachent dans la cavité cellulaire, qu'elles combrent en partie. En coupe longitudinale, ces cellules ont la forme de stéréocytes et elles sont allongées parallèlement au bord de la feuille ; leurs extrémités sont brusquement tronquées.

L'épaisseur des membranes est d'autant plus grande que la feuille est plus âgée. Cet épaississement est dû à une superposition de lamelles pecto-cellulosiques, mais avec excès de matières pectiques, comme le montrent les réactifs usuels de la cellulose et la forte coloration de ces membranes par le rouge de ruthénium.

La nervure médiane est de dimensions exiguës ; elle est entourée d'une rangée de cellules à parois subérisées et dont l'interprétation n'a pu être établie. Cette assise subéreuse est particulièrement nette sur les feuilles âgées. Les tissus vasculaires, liber et bois, sont réduits à quelques vaisseaux.

Dans le mésophylle, on observe çà et là, et sur le même plan, les cordons vasculaires des nervures secondaires, de très petite taille ; ils ne présentent pas de gaine subéreuse.

CHAPITRE II

LES APPAREILS REPRODUCTEURS

La fleur de *Crucianella maritima* est dépourvue de calice, mais le gynécée est enveloppé par deux bractées opposées, fixées à la base du gynécée qu'elles enveloppent étroitement. Ces deux bractées, soudées sur le tiers inférieur, sont repliées en gouttière et terminées par une pointe aiguë ; elles sont dilatées à la base sur les deux tiers de leur hauteur et dessinent ainsi un sac cordiforme, parcheminé, coriace, qui persistera après la maturation du fruit et en constituera l'appareil protecteur.

La corolle est portée sur le gynécée, elle est longuement tubuleuse, à cinq (parfois quatre) pétales, libres seulement à la partie supérieure du tube. Chacun de ces pétales, d'abord étalé et ovoïde, porte à son extrémité distale un étroit prolongement en languette rabattue vers l'intérieur du tube

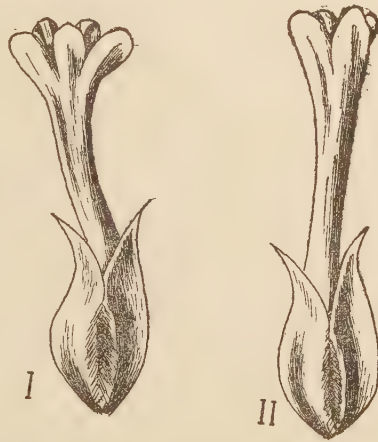


Fig. 10. — Fleurs.
I. fleur à cinq pétales ;
II. fleur à quatre pétales.
Gr. = 1 × 3.

et ne s'étalant à l'extérieur que par intermittence, après le coucher du soleil.

Un peu au-dessous du plan d'étalement des pétales se dressent, alternant avec eux, cinq (ou quatre) étamines

introrsées montées sur des filets courts et très grêles. Les anthères sont longues, étroites.

A la base du tube, un bourrelet nectarifère surmonte

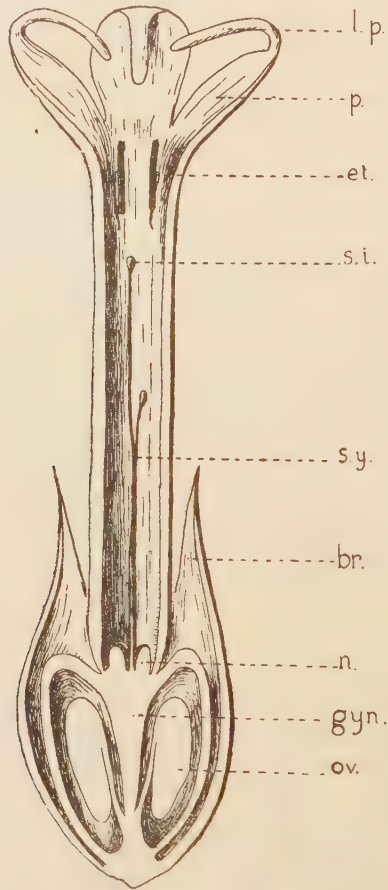


Fig. 11. — Fleur.

b. bractées; *et.* étamines; *gyn.* gynécée

l.p. languettes pétaloïdes;

n. bourrelets nectarifères; *ov.* ovules;

p. pétales; *s.i.* stigmates; *s.y.* style.

Gr. = 4 × 6.

chacun des deux carpelles comme les stylopodes des Ombellifères. Mais dans la fente qui sépare ces deux bourrelets, glisse le style qui, vers la mi-hauteur du tube, se divise en

deux branches inégales, chacune terminée par un stigmate ovoïde.

Le gynécée est constitué par deux carpelles antéro-postérieurs ; il est biloculaire et, dans le fond de chaque loge carpellaire, est fixé à la paroi un ovule apotrope dressé et unitegminé.

Cet ensemble structural est strictement conforme aux caractères généraux des Rubiées.

1° Les bractées. — La structure anatomique des bractées est un décalque de l'anatomie de la feuille. Epidermes externe et interne sont fortement cutinisés avec parois latérales ondulées ; l'un et l'autre portent des stomates. Au voisinage de la ligne suturale, l'épiderme est pourvu de poils tecteurs simples et rigides.

Le parenchyme chlorophyllien est réduit à trois ou quatre assises de cellules. La nervure médiane, logée dans le repli angulaire, est aussi petite que dans la feuille et en présente tous les caractères ; elle vient presque au contact de l'épiderme interne. Les cellules cornées de la marge translucide des feuilles réapparaissent sur le bord des bractées, dans leur région supérieure indépendante.

2° La corolle. — Le tube de la corolle a une structure anatomique quelque peu spéciale. Depuis la base jusqu'au plan d'émergence des pétales, la corolle est enveloppée d'un épiderme formé de longues cellules disposées parallèlement à l'axe ; leur section transversale est arrondie et elles entourent çà et là des stomates identiques à ceux des feuilles. Les parois latérales de ces cellules sont, à la base de la corolle, pourvues de larges bandelettes d'épaississement.

Sous cet épiderme s'étale, sur cinq ou six rangées de cellules, un parenchyme régulier polygonal, à parois souvent pourvues de bandelettes d'épaississement. Dans ce parenchyme circulent cinq (ou quatre, suivant le nombre des pétales) faisceaux libéro-ligneux principaux ; de petits cordons vasculaires sont disséminés entre eux. L'épiderme interne tapissant le tube est formé de longues cellules toutes disposées parallèlement à l'axe. Dans le tiers inférieur de la corolle, ces cellules émettent une papille tubulaire

atteignant une dimension maximum au voisinage des bourrelets nectarifères (fig. 12).

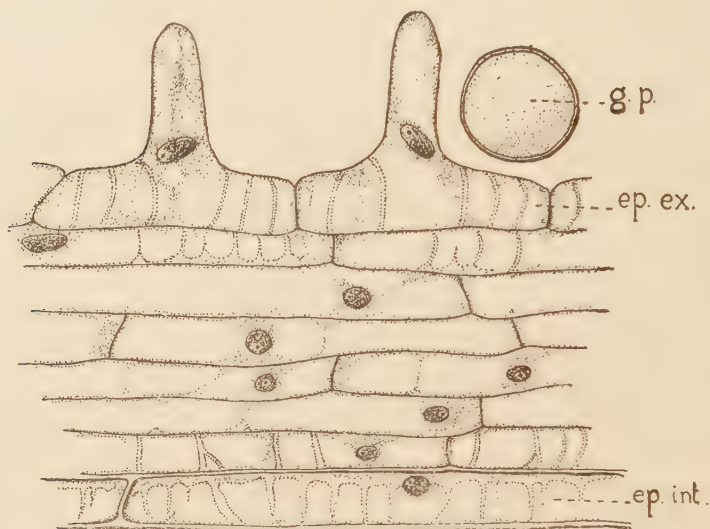


Fig. 12. — Coupe longitudinale de la base du tube de la corolle.
ep. ex. épiderme interne ; *ep. int.* épiderme externe ; *g.p.* grain de pollen.
Gr. = 1 × 690.

Ces papilles disparaissent bientôt et l'épiderme est nu jusqu'au niveau des pétales. En ce point, l'anatomie des pétales se modifie.

L'épiderme externe des lames pétaloïdes est tout d'abord formé de cellules isodiamétriques, avec fine cuticule striée et à parois latérales pourvues de bandelettes d'épaississement.

Mais à la partie supérieure, sur la courbure externe, au voisinage immédiat du point d'insertion des languettes, les cellules épidermiques externes deviennent globulaires avec des membranes radiales très minces et des membranes externes fortement cutinisées, bombées et striées : toutes ces cellules sont très actives, leur noyau est volumineux, riche en chromatine ; le cytoplasme est grumeleux, peu vacuolisé et présente dans la région supérieure, sous la voûte cuticulaire, une grande quantité de globules d'essence (fig. 13 et 14).

Dès que l'épiderme externe se modifie, l'épiderme interne, au même niveau, subit des transformations. Les cellules

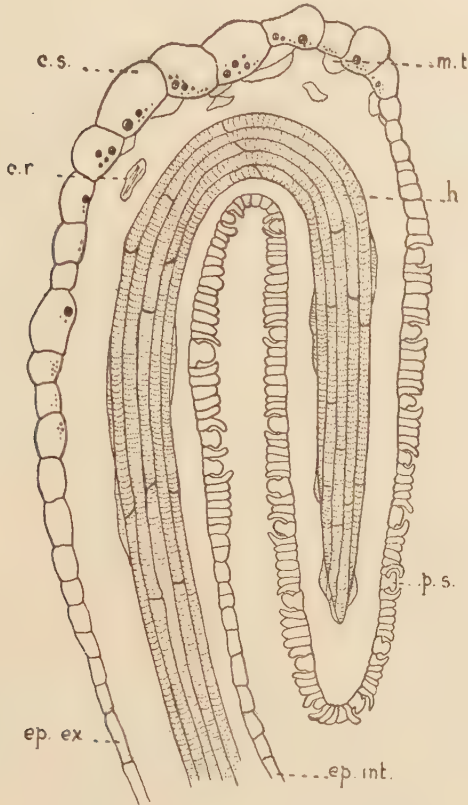


Fig. 13 — Coupe longitudinale d'un pétale.

c.r. cellules à raphides ; *ep. ex.* épiderme externe ; *ep. int.* épiderme interne ;
h. hydrocytes ; *m.t.* méats ; *c.s.* cellules à essence ; *p.s.* papilles sécrétrices ;
Gr. = 1 × 320.

épidermiques, longues et plates, sont remplacées par des cellules spéciales et de deux types. Les unes sont des papilles plus ou moins coniques, avec gros noyau, cytoplasme vacuolaire contenant quelques plastes. Leur paroi externe est faiblement cutinisée et striée (fig. 15 et 16).

Parmi ces papilles se dressent, isolées, de grosses cellules glandulaires piriformes, à cavité fortement dilatée dans la région apicale et étranglée près du point d'insertion. Ces

cellules ont un cytoplasme vacuolaire à la base ; il est, par contre, très condensé dans la région supérieure, où se trouvent incluses de très nombreuses gouttelettes d'essence mas-

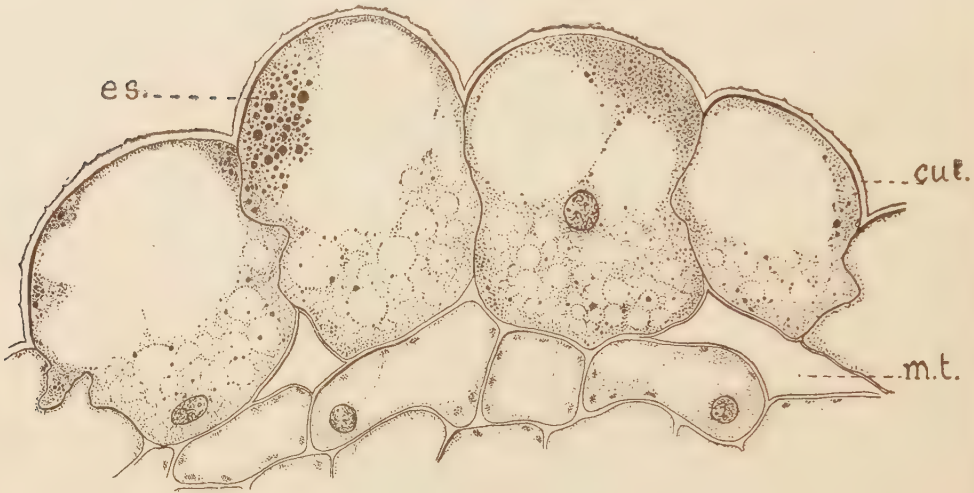


Fig. 14. — Cellules à essence de l'épiderme externe.
cut. cuticule ; *es.* gouttes d'essence ; *m t* méats.
Gr. = 1×690 .



Fig. 15. — Epiderme interne des pétales,
cut. restes de cuticule ; *p.s.* papilles sécrétrices.
Gr. = 1×690 .

quant plus ou moins le noyau. La cuticule de ces cellules est souvent détachée de la lame cellulosique et paraît constituer un réservoir externe d'essence, comme chez les Labiées,



Fig. 46. — Epiderme interne des pétales.

p s. papilles sécrétrices.

Gr. = 1 $\times$ 690.

les Composées, etc. Cette structure se maintient sans modification sur toute la surface des languettes pétaloïdes, à l'extérieur et à l'intérieur, jusqu'au point de suture des languettes avec les pétales.

Lorsque les épidermes externe et interne subissent ces modifications, et sur le même plan, les cinq (ou quatre) faisceaux libéro-ligneux se transforment. Le bois multiplie ses éléments et donne naissance à une lame vasculaire formée de nombreux hydrocytes annelés qui suivent l'axe médian des pétales et viennent s'épanouir dans les languettes. Ils assurent à toute cette région une irrigation et une turgescence qui est probablement périodique et en rapport avec le repli diurne ou l'étalement nocturne des languettes pétaloïdes (fig. 13).

Cette interprétation se trouve en partie confirmée, autant que faire se peut, par l'existence d'un tissu lacunaire dans le mésophylle, sous les grosses cellules sécrétrices externes, c'est-à-dire aux points où les languettes se rattachent

aux lames pétaloïdes. Il est vraisemblable, mais ceci exigera d'autres recherches, que le jeu des languettes préside à l'émission de l'essence accumulée dans les glandes épidermiques. Cette interprétation aurait comme corollaire le jeu crépusculaire des languettes et les émissions odoriférantes du *Crucianella maritima*.

3° **Les étamines.** — Les étamines ne présentent aucune particularité. Les grains de pollen sont petits (0 mm. 04 de diamètre) et ne portent pas d'ornements sur l'exine.

4° **Le style et les stigmates.** — Ils sont pourvus de papilles dénuées de tout caractère spécifique.

5° **Le disque nectarifère.** — Les bourrelets nectarifères sont constitués par de petites cellules bien vivantes et sans différenciation notable.

6° **Le gynécée.** — Le gynécée a un péricarpe d'une structure très simple. L'épicarpe a de grosses cellules prismatiques à paroi bombée et légèrement cutinisée. Le mésocarpe est formé de cellules disposées en lames, régulières, et dans lesquelles circulent des cordons vasculaires. L'endocarpe est réduit à une assise d'allure épidermique (fig. 17).

La cloison de ce gynécée a une structure qui participe de celle de l'endocarpe et du mésocarpe. Ces observations sont confirmées par la relation de Rouy (1921), sur la structure du péricarpe chez les Rubiacées. Nous ne nous sommes pas préoccupé de l'anatomie de l'ovule.

Ce gynécée donne naissance à un seul *akène*, l'un des carpelles avortant avec son ovule.

Les téguments de cet akène sont très minces, mais tenaces et fortement adhérents à la graine. On y retrouve les éléments carpellaires déjà décrits et plus ou moins écrasés.

La graine a un albumen corné avec grandes cellules polygonales et à membranes nacrées ; cet albumen enveloppe un embryon muni de larges cotylédons.

Albumen et embryon sont riches en matières protéiques, lipides et aspéruloside (voir la quatrième partie : Etude microchimique).

Les *cellules cristallifères à raphides* sont généralement volumineuses et on les observe dans toutes les régions des appareils reproducteurs.

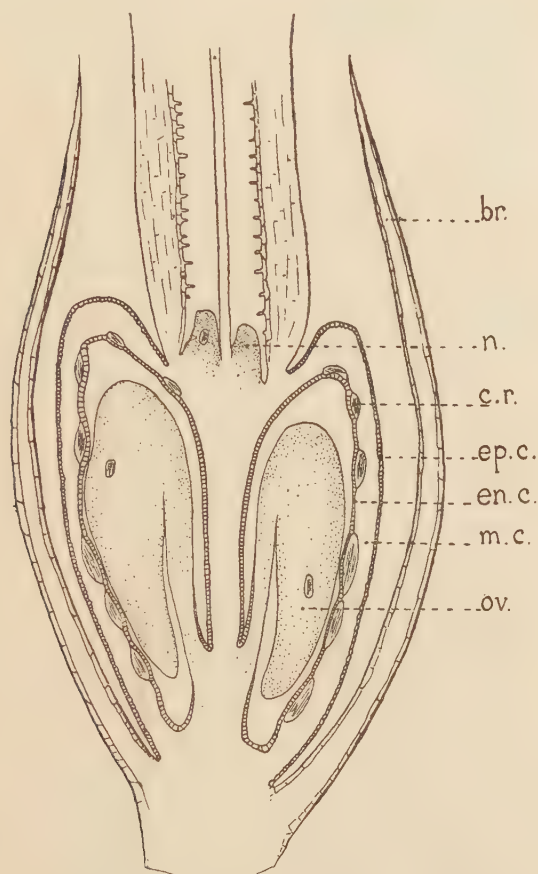


Fig. 17. — Coupe longitudinale du gynécée.

br. bractées ; *c.r.* cellules à raphides ; *ép. c.* épicarpe ; *m.c.* mésocarpe ;
en.c. endocarpe ; *n.* bourrelets nectarifères ; *ov.* ovules.

Gr. = 1×15 .

Elles figurent en effet dans le mésophylle des bractées, dans tout le tissu de la corolle, dans le mésophylle du tube, dans les pétales ou les languettes. Elles existent dans le connectif des étamines, dans les styles et les stigmates, dans les bourrelets nectarifères.

Dans les carpelles, elles sont volumineuses, fréquentes et proches de l'endocarpe ; elles subsistent dans le fruit. Enfin,

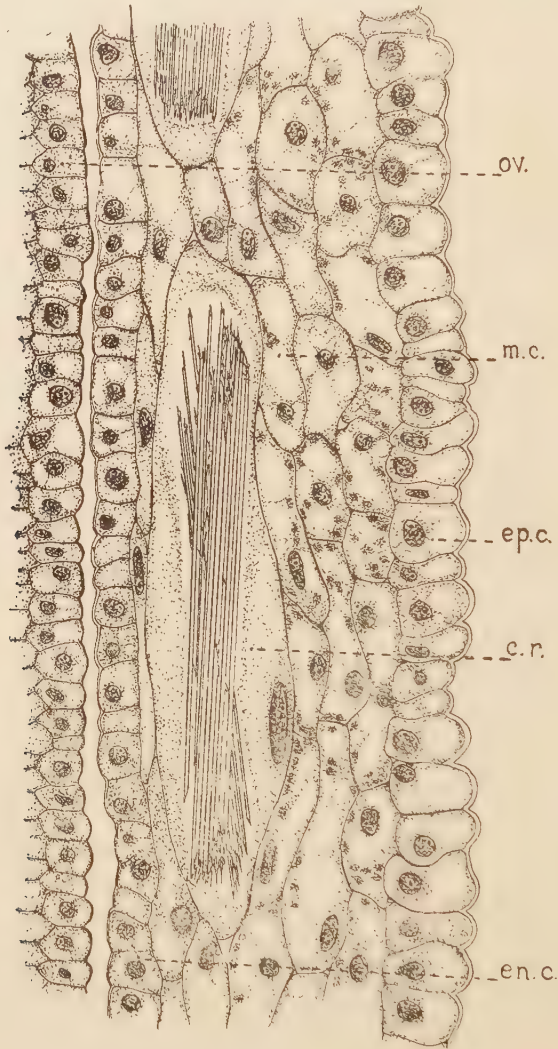


Fig. 18. — Coupe du péricarpe.
c.r. cellules à raphides ; *ép. c.* épicarpe ; *en. c.* endocarpe ; *m c.* mésocarpe
ov. tégument de l'ovule.
Gr. = 1×60 .

nous avons observé des cellules à raphides dans les ovules, mais nous n'avons pu les retrouver dans les graines.

TROISIEME PARTIE

ÉTUDE CHIMIQUE

L'étude chimique a comporté la recherche et la caractérisation de quelques principes contenus dans le *Crucianella maritima*. Nous nous sommes attaché particulièrement à l'étude des substances minérales et de quelques substances organiques (hétérosides, tanoïdes, lipides).

CHAPITRE PREMIER

LES SUBSTANCES MINÉRALES

Dans un végétal, la proportion des substances minérales varie avec la nature de l'organe, avec son âge, ainsi qu'avec la composition chimique du sol sur lequel le végétal a poussé. Elles subissent aussi des variations saisonnières et même des variations journalières (J. GIROUX, *Th. Doct. Sc.*, 1936).

Nous avons effectué l'étude et l'analyse des substances minérales sur les jeunes rameaux feuillus, qui seront utilisés aussi pour les recherches ultérieures des substances organiques.

1° *Dosage de l'humidité.* — Il a été effectué en étuve réglée à 98°-100°, jusqu'à poids constant d'un échantillon de dix

grammes de jeunes rameaux récoltés le 3 février 1937 à Palavas.

Nous avons alors noté une perte en poids de 2 gr. 080, soit un indice d'humidité de 20,8 pour 100 de plante fraîche.

2^o *Dosage des cendres.* — Cinq grammes de rameaux ainsi desséchés sont incinérés dans une capsule tarée, en prenant soin de ne pas dépasser la température du rouge sombre pour éviter la volatilisation d'une partie des chlorures ; le poids de cendres est de 0 gr. 6984, soit une proportion de 13,96 de cendres pour 100 de plante sèche.

I. — **Analyse qualitative.** — Nous avons incinéré, en prenant les mêmes précautions, 50 grammes de rameaux et nous avons analysé ces cendres qualitativement et quantitativement.

L'analyse qualitative, effectuée d'après les méthodes classiques, a révélé la présence de : Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, et de Si O², CO², Cl, SO³, P² O⁵.

II. — **Analyse quantitative.** — *Dosage de la silice* (d'après DENIGÈS, *Précis de chimie analytique*, t. II, p. 121).

L'attaque des cendres par l'acide chlorhydrique nous a donné un résidu de silice et une solution F.

Nous avons obtenu 7,50 de Si O² pour 100 de cendres, soit 1,04 de Si O² pour 100 de plante sèche.

Dosage des chlorures et des sulfates (d'après DENIGÈS, *loc. cit.*, t. I, p. 825 et t. II, p. 31).

Un gramme de cendres est épuisé par l'eau chaude jusqu'à obtention de 100 cm³ de solution que l'on partage en deux parties, sur lesquelles seront faits les titrages de Cl et de SO³.

Le dosage des chlorures a été effectué selon la méthode de Charpentier-Vohlard, qui nous a donné un taux en Cl de 8,87 pour 100 de cendres, soit 1,24 de Cl pour 100 de plante sèche.

Le dosage des sulfates a été fait par la méthode classique, par précipitation à l'ébullition à l'aide de la solution saturée de Cl² Ba. Le précipité, lavé, recueilli sur un filtre,

puis desséché et incinéré, est pesé. Nous avons obtenu, en SO_3 , 9,20 pour 100 de cendres, soit 1,27 pour 100 de plante sèche.

Dosage des phosphates (d'après DENIGÈS, *loc. cit.*, t. II, p. 73).

Il a été effectué sur la solution F, en précipitant les phosphates par la mixture magnésienne de Joulie-Millot.

Nous avons obtenu 1,44 de P^2O^5 pour 100 de cendres, soit 0,20 de P^2O^5 pour 100 de plante sèche.

Nous n'avons pas effectué le titrage de l'acide carbonique, car la valeur de ce titrage est très relative ; en effet, une partie importante de l'acide carbonique combiné, trouvé dans les cendres, provient de la pyrogénéation des sels d'acides organiques, en particulier de l'oxalate de calcium, abondant dans les tissus du *Crucianella maritima*.

Dosage du sodium (d'après DENIGÈS, *loc. cit.*, t. II, p. 129).

Il a été réalisé sur la solution F, alcalinisée puis privée des phosphates, le sodium étant précipité par le réactif de Kahane.

Nous avons obtenu 4,02 de Na^2O pour 100 de cendres, soit 0,56 de Na^2O pour 100 de plante sèche.

Dosage du potassium (d'après DENIGÈS, *loc. cit.*, t. II, p. 125).

Nous avons précipité le potassium à l'état de cobaltinitrite de potassium en opérant en milieu acétique sur 10 cm^3 de solution F.

Nous avons obtenu 5,10 de K^2O pour 100 de cendres, soit 0,71 de K^2O pour 100 de plante sèche.

Dosage du calcium et du magnésium (d'après DENIGÈS, *loc. cit.*, t. II, p. 131 et p. 134).

1° *Le calcium*. — Sur 10 cm^3 de solution F, nous avons précipité le calcium à l'état d'oxalate de calcium, que nous avons ensuite dosé manganimétriquement. Nous avons obtenu 33 de CaO pour 100 de cendres, soit 4,60 de CaO pour 100 de plante sèche.

2° *Le magnésium*. — Sur la même prise d'essai, privée de calcium, nous avons précipité le magnésium à l'état de

phosphate ammoniaco-magnésien. Nous avons obtenu 2,91 de Mg O pour 100 de cendres, soit 0,40 de Mg O pour 100 de plante sèche.

Dosage du fer et du manganèse. — Ces deux dosages ont été effectués sur un gramme de cendres traité par de l'acide sulfurique pour en chasser tout le chlore. Nous avons ainsi obtenu 100 cm³ de solution S.

1° *Le fer* (d'après DENIGÈS, *loc. cit.*, t. I, p. 638).

Nous avons titré le fer manganimétriquement dans la solution S, préalablement traitée par la poudre de zinc pur.

Nous avons obtenu 1,50 de Fe² O³ pour 100 de cendres, soit 0,21 de Fe² O³ pour 100 de plante sèche.

2° *Le manganèse.* — A 10 cm³ de solution S, nous avons ajouté quelques centigrammes de persulfate de potassium et quelques gouttes de NO³ Ag au 1/10. Nous avons porté à 100 cm³ après avoir chauffé le tout pour éliminer tout l'oxygène formé. Nous avons ainsi transformé, selon la méthode de JADIN et ASTRUC, le manganèse en permanganate, que nous avons titré colorimétriquement par comparaison avec une gamme étalon, obtenue par oxydation de quantités croissantes connues de sulfate de manganèse, par le persulfate de potassium en présence de nitrate d'argent.

Nous avons obtenu 0,040 de Mn² O³ pour 100 de cendres, soit 0,0014 de Mn² O³ pour 100 de plante sèche.

En résumé, l'analyse des cendres du *Crucianella maritima* nous a donné les résultats suivants :

Humidité.....	20,80 o/o de plante sèche
Cendres.....	13,95 o/o —

	o/o de cendres		o/o de plante sèche
Sodium (Na ² O).....	4,02		0,56
Potassium (K ² O)....	5,10		0,71
Calcium (Ca O).....	33,00		4,60
Magnésium (Mg O)...	2,91		0,40
Fer (Fe ² O ³).....	1,50		0,21

	o/o de cendres		o/o de plante sèche
Manganèse ($Mn^2 O^3$) .	0,040		0.0014
Chlore (Cl)	8,87		1,24
Soufre (SO^3).....	9,20		1,27
Phosphore ($P^2 O^5$)....	1,44		0,20
Silice ($Si O^2$).....	7,50		1,04

Dans ce tableau, nous pouvons remarquer d'une part la pauvreté du *Crucianella maritima* en eau, d'autre part la richesse de ses cendres en chlorures et en sodium, autant de caractères de xérophylie et d'halophylie. De plus, le taux de calcium est particulièrement fort, il est en rapport avec la grande quantité d'oxalate de calcium en raphides accumulée dans les tissus de cette Rubiacée.

CHAPITRE II

ESSAIS PRÉLIMINAIRES

A L'ANALYSE ORGANIQUE

I. — Essais qualitatifs préliminaires

(Recherche des tannoïdes, des protéines, etc...)

Nous avons fait macérer 15 gr. environ de plante fraîche hachée dans 100 cm³ d'eau distillée, à l'étuve à 37° pendant six heures.

Nous avons effectué cette macération séparément sur les organes aériens et sur les organes souterrains. Pour opérer sur des cellules jeunes, riches en protoplasme et en principes actifs, nous avons choisi les extrémités des rameaux.

1° *Racines*. — Le liquide obtenu après macération des racines du *C. maritima* est rouge brunâtre, astringent, légèrement amer et d'odeur aromatique spéciale.

Voici quelques réactions de la solution ainsi obtenue et filtrée :

- 1° Le macéré est nettement acide au tournesol.
- 2° Par agitation on obtient une mousse très abondante.
- 3° L'ébullition y détermine un léger trouble.
- 4° L'acétate neutre de plomb (30 pour 100) provoque la formation d'un précipité floconneux rouge.
- 5° Le chlorure ferrique donne un précipité brun.
- 6° La liqueur de Fehling est réduite.
- 7° L'acide picrique en solution concentrée ne détermine aucun changement.
- 8° Le réactif de Bouchardat ne détermine aucun changement.
- 9° Le réactif de Millon ne provoque qu'un léger trouble blanchâtre.

Ces diverses réactions nous montrent la présence, dans les racines du *C. maritima*, de matières réductrices (6°), de tanoïdes (5°), de matières albuminoïdes (2°, 3°, 4°, 9°), d'acides ou de sels acides (1°). Notons enfin l'absence d'alcaloïdes, comme d'ailleurs nous le prouvera la méthode de Stas-Otto.

2° *Tiges et feuilles.* — Le macéré alors obtenu est jaune brunâtre, nettement amer et d'odeur spéciale.

- 1° Il est acide au tournesol.
- 2° Il mousse par agitation.
- 3° Il se trouble à l'ébullition.
- 4° Le chlorure ferrique le brunit fortement.
- 5° La liqueur de Fehling est réduite.
- 6° L'acétate de plomb à 30 pour 100 donne un précipité floconneux jaunâtre.
- 7° L'acide picrique en solution concentrée ne provoque aucun changement.
- 8° Le réactif de Bouchardat ne provoque aucun changement.
- 9° Le réactif de Millon trouble légèrement le macéré obtenu.

En résumé, ces essais nous indiquent la présence, dans les organes aériens de *C. maritima*, de tanoïdes, de matières réductrices, de matières protéiques et de corps à réaction acide.

II. — Recherche de quelques ferments

1^o *Recherche de ferments du groupe de l'émulsine.* — Nous avons abandonné six heures à l'éluve à 37° quatre flacons (A, B, C, D) bouchés, munis d'un papier picrosodé, et contenant chacun :

Flacon A. — Tiges et feuilles hachées .	4 gr.
Amygdaline	0,20
Eau distillée	25 cm ³
Flacon B. — Racines broyées	4 gr.
Amygdaline	0,20
Eau distillée	25 cm ³
Flacon C. — Graines broyées	4 gr.
Amygdaline	0,20
Eau distillée	25 cm ³
Flacon D. — Amygdaline	0,20
Eau distillée	25 cm ³

Les ferments du groupe de l'émulsine, quand ils existent, dédoublent l'amygdaline en glucose, aldéhyde benzoïque et acide cyanhydrique. Cet acide rougit le papier picrosodé de Guignard, suspendu dans l'atmosphère des flacons, en formant de l'isopurpurate de sodium.

La réaction n'a été positive que pour les seuls flacons A et C.

Par suite, seuls les organes aériens et les graines renferment des ferments du groupe de l'émulsine.

2^o *Recherche des lipases.* — Pour rechercher les lipases dans *C. maritima*, nous avons suivi la méthode employée par LOBSTEIN (1922) dans la recherche de la lipase chez le bacille tuberculeux, et par LIN-SIÉOU-HAO (1936) chez le *Polygonum multiflorum*.

A cet effet, nous avons préparé quatre flacons dans lesquels nous avons mis 2 gr. d'organes broyés et 10 cm³ d'eau distillée. Deux de ces flacons ont été mis au bain-marie bouillant pendant deux heures pour y détruire les ferments ; après refroidissement, nous avons ajouté, à un flacon chauffé comme à un flacon non chauffé, 3 cm³ d'huile de ricin soigneusement mesurés ; deux autres flacons servent de témoins. Le tout est enfin placé à l'étuve à 37° pendant trois jours.

Nous avons ajouté alors dans chaque flacon 25 cm³ d'alcool à 95° préalablement neutralisé, qui dissout l'huile de ricin et donne ainsi un liquide homogène. Nous avons dosé alors l'acidité dans chaque flacon par une solution n/10 de Na OH en présence de phénolphtaléine.

D'après cette technique, nous avons effectué des essais successifs avec des poudres fermentaires de racines, de tiges et feuilles et enfin de graines de *C. maritima*. Nos résultats ont été les suivants :

1° TIGES ET FEUILLES.

Flacon non chauffé + huile de ricin...	15,2 cm ³
	NaOH n/10
Flacon chauffé + huile de ricin... ..	10,6 cm ³
Flacon témoin non chauffé.....	0,3 cm ³
Flacon témoin chauffé.....	0,2 cm ³

2° RACINES.

Flacon non chauffé + huile de ricin...	11,5 cm ³
	NaOH n/10
Flacon chauffé + huile de ricin.....	11,4 cm ³
Flacon témoin non chauffé.....	0,4 cm ³
Flacon témoin chauffé.....	0,2 cm ³

3° GRAINES.

Flacon non chauffé + huile de ricin...	16,0 cm ³
	NaOH n/10
Flacon chauffé + huile de ricin.....	10,2 cm ³
Flacon témoin non chauffé.....	0,3 cm ³
Flacon témoin chauffé.....	0,2 cm ³

Ainsi, nous pouvons conclure qu'il n'y a eu augmentation de l'acidité qu'avec les *graines* et les *organes végétatifs aériens*. Donc, eux seuls renferment une lipase capable d'attaquer les lipides de l'huile de ricin.

3^o *Recherche d'une peroxydase et d'une oxydase.* — Nous avons effectué à la température du laboratoire (19°) une macération de 24 heures de 40 gr. de racines fraîches dans 100 cm³ d'eau.

Puis, dans le liquide extractif, nous avons ajouté de la teinture de gaïac qui n'a donné une coloration bleu vif (par oxydation de l'acide α -gaïaconique) qu'après activation de la solution par de l'eau oxygénée.

Dans les racines, il n'y a donc pas d'oxydase, mais une peroxydase.

Nous avons refait cet essai sur des tiges, des feuilles et sur des graines ; mais nous n'y avons trouvé ni oxydase ni peroxydase.

Ainsi, les racines contiennent une peroxydase, les organes aériens et les graines renferment une lipase et un ferment du groupe de l'émulsine.

CHAPITRE III

MÉTHODE DE STAS-OTTO

(Recherche des alcaloïdes et des hétérosides)

Technique. — Nous avons fait macérer 250 gr. de tiges et feuilles broyées dans un litre d'alcool à 95°, additionné de 2 pour 100 d'acide tartrique, pendant 48 heures à l'étuve à 37°

L'alcoolature est exprimée, puis filtrée. Nous avons obtenu une solution d'un beau rouge que nous avons concentrée au bain-marie, sous pression réduite. L'extract est repris

par environ 150 cm³ d'alcool tartrique, la solution obtenue est filtrée, puis concentrée de la même façon pour éliminer toute trace d'alcool.

Ce nouvel extrait, très brun, est épuisé par de l'eau tiède (moins de 70°, car certains alcaloïdes sont altérables à des températures supérieures à 70°). La liqueur obtenue est filtrée, puis divisée en deux parties égales dans deux ampoules à décantation. L'une a été épuisée à trois reprises par 25 cm³ d'éther, l'autre a subi les mêmes traitements au chloroforme. Nous avons recueilli séparément ces liquides extractifs.

Ensuite nous avons alcalinisé les deux solutions par du carbonate de soude : l'une a subi un dernier épuisement à l'éther ; l'autre a subi le même traitement au chloroforme.

Nous avons obtenu ainsi quatre solutions (deux éthérées et deux chloroformiques) que nous avons concentrées et laissées évaporer spontanément à l'air dans des cristallisoirs.

Nous avons opéré de même sur 250 gr. de racines hachées et broyées.

Nous avons obtenu les résultats suivants, après évaporation des divers solutés éthérés ou chloroformiques, acides et alcalins.

1° Les organes souterrains.

- a) *Ether acide*. — Résidu assez abondant, brun jaunâtre, de consistance oléo-résineuse, d'odeur très aromatique, mais soluble dans l'eau.

La solution aqueuse réduit légèrement la liqueur de Fehling (surtout après hydrolyse par Cl H) et donne une belle coloration pourpre par la réaction de Bornträger (dénotant ainsi la présence de dérivés anthraquinoniques) ; cette réaction est encore plus intense après hydrolyse.

Cette solution aqueuse ne précipite par aucun des réactifs généraux des alcaloïdes.

- b) *Chloroforme acide*. — Résidu brun visqueux, soluble dans l'eau, réduisant la liqueur de Fehling et

donnant un résultat positif par la réaction de Bornträger.

On n'obtient rien avec les réactifs des alcaloïdes.

- c) *Ether alcalin*. — Nous avons obtenu un résidu blanc très peu abondant, soluble dans l'eau, ne réduisant pas la liqueur de Fehling et ne précipitant pas les réactifs généraux des alcaloïdes.
- d) *Chloroforme alcalin*. — Résidu blanc très faible, soluble dans l'eau, ne réduisant pas la liqueur de Fehling et ne précipitant pas les réactifs des alcaloïdes.

2° Les organes aériens.

- a) *Ether et chloroforme acides*. — Résidus visqueux, bruns, d'odeur aromatique, réduisant légèrement la liqueur cupro-potassique.

La réaction de Bornträger est négative : il en est ainsi avec les réactifs des alcaloïdes.

- b) *Ether et chloroforme alcalins*. — Résidus blancs très faibles, ne réduisant pas la liqueur de Fehling et ne précipitant pas les réactifs des alcaloïdes.

CONCLUSIONS. — Les divers organes du *Crucianella maritima* ne renferment pas d'alcaloïdes.

Mais, dès maintenant, nous pouvons affirmer la présence, dans les racines seulement, de complexes anthraquinoniques.

La présence d'un hétéroside contenu, comme nous le verrons plus loin, à la fois dans les racines et les organes aériens, l'aspéruloside, ne pouvait être décelée par cette méthode par suite de l'insolubilité presque complète de ce corps dans l'éther et dans le chloroforme.

La recherche de quelques hétérosides chez le *C. maritima* a été reprise dans les chapitres suivants, en particulier par la méthode biochimique de Bourquelot.

CHAPITRE IV

MÉTHODE BIOCHIMIQUE DE BOURQUELOT

(Recherche des hétérosides)

Technique. — Nous avons suivi la technique établie par BOURQUELOT et ses élèves, en y portant quelques modifications dans les détails opératoires, nous inspirant de la technique suivie par J. GIROUX pour son étude de l'*Erica multiflora* L. (1934).

150 gr. de plante fraîche hachée (organes aériens seulement) sont projetés avec précaution dans 1.200 cm³ d'alcool à 95°, porté à l'ébullition dans un ballon chauffé au bain-marie après avoir été additionné de 2 gr. de carbonate de calcium. Nous avons détruit ainsi les ferments contenus dans la plante vivante et neutralisé les acides libres organiques pouvant déterminer un dédoublement plus ou moins partiel des hétérosides ou du saccharose.

Le ballon est ensuite relié à un réfrigérant à reflux et l'ébullition est maintenue une demi-heure. Après refroidissement, le liquide alcoolique est décanté et le marc, soumis à la presse, est de nouveau épuisé à l'ébullition pendant 30 minutes dans la même quantité d'alcool, contenant alors 1 gr. de carbonate de calcium. Après refroidissement, la colature est décantée et le marc est exprimé à la presse.

Tous les liquides extractifs sont réunis, filtrés et concentrés aux trois quarts sous pression réduite. Le liquide résiduel est ensuite chauffé au bain-marie à 45°, sous un fort courant d'air, pour en chasser tout l'alcool. L'extrait est repris par 270 cm³ d'eau distillée et 30 cm³ de réactif de Courlonne. Le mélange est filtré et le précipité est repris par de l'eau pour être lavé soigneusement ; les eaux

de lavage, concentrées au bain-marie, sont réunies au filtrat précédent.

Nous avons ensuite précipité l'excès de plomb par un courant de SH^2 ; et, après filtration, nous avons chassé l'excès de SH^2 par le vide et à une douce chaleur. L'acide acétique, libéré par la décomposition de l'acétate basique de plomb, est neutralisé seulement en partie par du carbonate de sodium et le tout est concentré au bain-marie sans dépasser 45° . Il est avantageux d'opérer ainsi en milieu légèrement acétique, car un excès d'acide acétique en présence d'un acétate est peu ionisé ; pratiquement, la solution n'est donc pas acide et l'hétéroside ne peut être altéré au moment de la concentration. D'autre part, l'entraînement de l'excès d'acide acétique se fait bien et relativement vite par la vapeur d'eau (JAULMES, 1932).

Le résidu de la concentration est repris alors par de l'eau distillée saturée de toluène et porté à un volume exact de 150 cm^3 . Nous avons ainsi obtenu une solution légèrement colorée, non fermentescible, dont 1 cm^3 correspond à 1 gr. de drogue fraîche.

1° Détermination des sucres réducteurs préexistant dans la plante. — Ce liquide est examiné au polarimètre, en tubes de deux décimètres, et nous y avons dosé les sucres réducteurs par la méthode de G. Bertrand.

Avant toute action fermentaire, nous avons obtenu :

Rotation de la lumière polarisée à la temp. de $20^\circ \dots + 0^\circ 45' \pm 4'$.
Sucres réducteurs (en glucose pour 100 gr. de plante) 0.110 gr.

2° Détermination du saccharose. — Ensuite, 100 cm^3 du soluté précédent sont placés à l'étuve à 37° , dans un flacon bien bouché et additionnés de 0 gr. 50 d'invertine (1). Le reste du liquide extractif est conservé comme témoin.

La liqueur est maintenue quatre jours à l'étude à 37° , elle est ensuite filtrée et examinée au polarimètre, les sucres

(1) L'efficacité et la pureté de l'invertine employée ont été vérifiées simultanément, en faisant agir un échantillon de l'invertine (« Merck »), dont nous disposons, sur une solution de saccharose et sur quelques c.c. d'une solution étendue d'aspéruloside retiré d'*Asperula odorata* par M. le Professeur HENISSEY, que nous tenons à remercier ici pour son envoi d'un échantillon de cet hétéroside.

réducteurs y étant dosés de nouveau par la méthode de G. Bertrand.

Dans ces conditions, comme l'ont montré BOURQUELOT et HÉRISSEY (1912), l'invertine dédouble exclusivement les polysaccharides (et notamment le saccharose) sans modifier les hétérosides.

Nous avons ainsi obtenu après action de l'invertine :

Au polarimètre (à la temp. de 20°).	+ 0°26' ±
Sucres réducteurs	0,300 p. 100

Ces résultats nous démontrent l'existence d'un polysaccharide dont l'indice de réduction enzymolytique (nombre de milligrammes de sucres réducteurs déterminant un retour de la déviation de 60') est donné par :

$$\text{I. R. E.} = \frac{(300 - 110) \times 60}{(45 - 26)} = 600 \text{ milligr.}$$

Sachant que pour le saccharose,

$$\text{I. R. E.} = 603.$$

nous pouvons conclure que le polysaccharide contenu dans *C. maritima* est bien le saccharose.

3° *Détermination des hétérosides.* — L'excès d'invertine est alors détruit en plongeant le flacon, après en avoir fixé le bouchon, durant 20 minutes dans l'eau d'un bain-marie bouillant. Après refroidissement, nous avons ajouté 0 gr. 25 d'émulsine dont nous avons contrôlé l'activité en la faisant agir sur une solution très étendue d'aspéruloside. Maintenu pendant quatre jours à l'étuve à 37°, le liquide s'est coloré intensément en brun et a laissé déposer un précipité vert bleu assez abondant, identique à celui obtenu dans les mêmes conditions avec une solution type d'aspéruloside.

Examinée au polarimètre et soumise au dosage des sucres réducteurs par la méthode de Bertrand, cette liqueur donne :

Au polarimètre (à la temp. de 20°).	+ 0°50' ± 4'
Sucres réducteurs	0,341 p. 100

4^o *Conclusions.* — D'après l'action de l'invertine, nous pouvons conclure à la présence de saccharose chez *Crucianella maritima*, en concordance avec l'hypothèse émise par BOURQUELOT en 1907 et d'après laquelle le « sucre de canne est un principe nécessaire aux échanges nutritifs dans les plantes à chlorophylle ».

En outre, le retour de la déviation au polarimètre vers la droite et l'augmentation des sucres réducteurs après l'action de l'émulsine nous permettent d'affirmer l'existence, chez le *C. maritima*, d'un hétéroside répondant à certaines caractères de l'aspéruloside et dont l'extraction et la caractérisation ont fait l'objet de recherches nouvelles.

CHAPITRE V

LES LIPIDES, LA CIRE ET L'ESSENCE

I. — LA CIRE

L'existence de lipases dans les organes végétatifs du *Crucianella maritima* nous a incité à effectuer la recherche et l'extraction des corps gras.

A cet effet, nous avons traité par une macération suivie d'une lente lixiviation à l'éther de pétrole (P. E. = 60°), 600 grammes de rameaux feuillus (1) préalablement séchés à l'étuve à 100°. Par évaporation du liquide extractif, nous avons obtenu 8 grammes d'une masse cireuse jaune rougeâtre, onctueuse au toucher, d'odeur forte, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther froids, et très

(1) La même recherche effectuée sur les organes souterrains a un résultat négatif.

soluble dans l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone.

Son point de fusion, mesuré par la méthode du tube capillaire, est de 72° centigrades.

Par ses caractères physiques, la substance ainsi extraite du *Crucianella maritima* se rattache aux « cires ».

Dosage. — Dix grammes de rameaux séchés et pulvérisés ont été traités dans un extracteur de Kumagava par de l'éther de pétrole (P. E. = 60° C.). L'épuisement a lieu ainsi à chaud jusqu'au moment où le liquide extractif passe incolore, c'est-à-dire après huit heures de fonctionnement de l'appareil.

Le liquide extractif a été évaporé à sec dans une capsule tarée, sous un fort courant d'air. Ensuite, le tout a été pesé.

Nous avons ainsi obtenu 0 gr. 152 de résidu cireux.

Dans les parties aériennes du *Crucianella maritima*, il y a donc : 1 gr. 52 de lipides pour 100 de plante sèche.

Étude des lipides. — Nous avons déterminé sur ce bloc cireux les indices habituels des cires ; puis nous avons étudié leurs produits de saponification.

1° Indice acide. — Pour le mesurer, nous avons dissous 1 gramme de cire dans de l'alcool à 95° tiède et nous avons titré par une solution d'hydroxyde de potassium n/10 en présence de phénolphthaléine et en opérant rapidement.

La neutralisation a lieu avec 3 cm³ 6 de solution de HOK n/10.

Donc I. A. = 5,6 $\times$ 3,6 ;

I. A. = 20,1.

2° Indice de saponification (KOTTSTORFER). — Nous avons introduit dans un ballon deux grammes de cire avec 20 cm³ d'éther et 10 cm³ d'une solution extemporanée de 7 gr. d'hydroxyde de potassium (pur à l'alcool, du commerce) dans 100 cm³ d'alcool à 95°.

Dans un ballon II, nous avons mis 20 cm³ d'éther et 10 cm³ de la solution potassique précédente.

Ces deux ballons, munis d'un réfrigérant à reflux, ont été maintenus au bain-marie bouillant pendant quatre heures.

La saponification est alors complète. Le mélange éthéro-alcoolique, contenu dans les deux ballons a été chassé au bain-marie bouillant et sous un fort courant d'air. Puis on a redissous séparément les deux résidus dans 25 cm³ d'alcool à 95°.

On a ensuite dosé, dans les deux ballons, l'hydroxyde de potassium en excès par une solution de Cl H n/2 en présence de phénolphtaléine.

Nous avons obtenu 24 cm³ 2 de Cl H n/2 pour le ballon II et 19 cm³ 9 de Cl H n/2 pour le ballon I.

La différence, 4 cm³ 3, représente en HOK n/2, l'alcali saturé par les acides de la cire.

La valeur de l'indice de saponification I. S. est donc égale à :

$$\frac{14,2 - 19,9}{2} \times \frac{0,056}{2}, \text{ soit } 60,2.$$

3° *Indice d'iode* (HÜBL). — Dans un flacon bouchant à l'émeri, nous avons mis 0 gr. 20 de cire et 10 cm³ de chloroforme. Nous avons ajouté 40 cm³ d'une solution de Hübl (contenant des parties égales d'une solution alcoolique à 5 pour 100 d'iode et d'une solution alcoolique à 6 pour 100 de chlorure mercurique).

On procède de même avec un flacon témoin, sans addition de cire.

Après quatre heures de contact, on a déterminé la quantité d'iode non fixée. Pour cela, on a ajouté 10 cm³ d'une solution de IK au dixième et 300 cm³ d'eau. On a alors titré par une solution de thiosulfate de sodium n/10.

Nous avons obtenu pour les deux flacons le même nombre de centimètres cubes de solution de thiosulfate.

Donc I. I. = 0.

Saponification de la cire. — Nous avons traité, à l'ébullition pendant quatre heures dans un appareil à reflux,

trois grammes de cire par 50 cm³ de solution alcoolique deux fois normale de OHK.

Nous avons alors ajouté 40 cm³ d'eau distillée pour abaisser le titre alcoolique de la solution vers 50° ; et nous avons continué le chauffage une demi-heure jusqu'à éclaircissement de la liqueur.

De cette liqueur saponifiée, nous avons essayé d'extraire l'insaponifiable et le bloc des acides gras.

1° *Extraction de l'insaponifiable.* — Dans une ampoule à décantation la solution alcaline alcoolique a été épuisée à quatre reprises par 20 cm³ d'éther de pétrole (P. E. = 60°).

La solution éthérée obtenue est elle-même lavée par de l'eau distillée pour la débarrasser de toute trace de liquide alcalin (les eaux de lavage sont ajoutées à la solution alcaline alcoolique).

Nous avons séparé ainsi l'insaponifiable des savons formés. L'insaponifiable est entraîné par l'éther de pétrole alors que les savons restent en solution dans la liqueur alcaline.

La solution éthérée, évaporée au bain-marie sous un fort courant d'air, dans une capsule tarée, a donné un résidu correspondant à 1 gramme d'insaponifiable.

Soit donc 33,3 d'insaponifiable pour 100 de la cire extraite du *Crucianella maritima*.

L'insaponifiable est constitué par une masse jaune pâle d'odeur légèrement aromatique.

Nous en avons dissous une partie dans du chloroforme et nous avons effectué sur cette solution les réactions de coloration caractéristiques des *stérols*.

a) Réaction de Salkowski. — Dans un tube à essais nous avons introduit 2-3 cm³ de la solution chloroformique, puis, sous cette liqueur, à l'aide d'un tube effilé, un volume égal d'acide sulfurique concentré.

Un anneau coloré en rouge sang apparaît à la séparation des deux liquides et nous révèle l'existence d'un *stérol*.

b) Réaction de Liebermann. — Nous avons mélangé 4-5 cm³ de la solution chloroformique à 1 cm³ d'anhydride acétique et à II gouttes d'acide sulfurique concentré.

Nous avons obtenu une belle coloration bleue virant rapidement au vert et caractéristique d'un *stérol*.

c) Réaction de Hirschsohn. — Quelques gouttes de notre solution chloroformique ont donné, en présence d'acide trichloracétique, une coloration violette virant au violet rouge sombre après quelques heures, nouvelle réaction caractéristique d'un *stérol*.

d) Préparation de l'acétate de phytostérol. — Le résidu de l'extraction par l'éther de pétrole est repris par de l'alcool méthylique bouillant. Après refroidissement, le stérol a cristallisé en lamelles nacrées onctueuses que l'on a essorées et soumises à une nouvelle cristallisation après traitement à l'alcool méthylique.

On a recueilli le précipité formé et on l'a chauffé sous un réfrigérant à reflux pendant deux heures, avec cinq fois son poids d'anhydride acétique, où il se dissout complètement.

Le liquide a été alors versé dans de l'eau distillée où l'acétate de phytostérol se solidifie. Nous avons laissé digérer dans l'eau froide pendant quelques heures, puis nous avons essoré et lavé plusieurs fois à l'eau chaude.

Ensuite, le précipité a été recueilli et séché à l'étuve à 60°, puis sous le vide sulfurique.

Ce produit, repris par de l'alcool à 95° bouillant, abandonne, en se refroidissant, un précipité d'*acétate de phytostérol* fondant à 132° au bloc de Maquenne.

2° *Extraction des acides gras*. — Nous avons extrait les acides gras de la solution hydroalcoolique alcaline saponifiée où ils se trouvent en solution à l'état de savon.

Pour cela nous avons acidifié la solution avec de l'acide chlorhydrique, libérant ainsi les acides gras.

Puis, dans une ampoule à décantation, nous avons entraîné, avec de l'éther de pétrole (P. E. = 60°), tous les acides gras. La solution éthérée a été lavée soigneusement avec de l'eau distillée pour la débarrasser de l'acide chlorhydrique et nous l'avons évaporée sous le vide.

Le résidu obtenu est formé par un mélange d'acides gras, dont le point de fusion au bloc de Maquenne est de : 60°.

Les acides gras contenus dans la cire du *Crucianella mari-*

tima ont donc une forte condensation en atomes de carbone ; en outre, par l'indice d'iode de cette cire, nous savons qu'ils sont saturés. Ils sont donc vraisemblablement constitués par un mélange d'acides gras avec prépondérance d'acide palmitique (P. F. = 62°5), comme pour la cire du Japon et les cires de Candelilla et de Palmier (R. ROUSSEAU, 1925).

En résumé, les constantes physique et chimique de la cire extraite du *Crucianella maritima* sont les suivants :

P. F. de la cire	72°
P. F. des acides gras . .	60°
Indice acide	20,1
Indice de saponification .	60,2
Indice d'iode	0
Insaponifiable	33,3 p. 100 de cire

II. — HUILE ESSENTIELLE. — ESSENCE

Dans l'étude anatomique de la fleur du *Crucianella maritima*, nous avons décrit des organes de sécrétion localisés sur les épidermes de ces fleurs. Au mois de juin, pendant la période de floraison, une odeur forte et désagréable, rappelant certaines odeurs d'Ombellifères, est perçue sur les dunes partout où abonde le *Crucianella maritima* en fleurs et plus particulièrement le soir au coucher du soleil, lorsque ces fleurs s'entr'ouvrent ; elles sont closes durant la journée.

Nous avons essayé d'extraire l'essence contenue dans ces fleurs en suivant plusieurs techniques : distillation, épuisements par l'éther de pétrole, par l'éther ordinaire, par l'alcool.

Nos résultats ont été négatifs.

Les fleurs du *Crucianella maritima*, comme nous avons pu le constater, n'émettent leur essence qu'à certaines heures de la journée et elles paraissent se rapprocher du groupe des plantes à parfum du type Jasmin et Tubéreuse. La production intermittente d'essence et son expulsion immédiate ne se prêtent point aux extractions usuelles par distilla-

tion ou par solvants volatils : seul l'enfleurage permettrait, selon toute vraisemblance, l'absorption puis l'isolement de cette essence (E. GILDEMEISTER).

Mais nous n'avons pu réunir le matériel complexe et indispensable à cette méthode industrielle d'extraction.

Nous nous proposons de poursuivre cette étude et de tenter à nouveau l'extraction de l'essence dès que les conditions de végétation le permettront.

CHAPITRE VI

LES HÉTÉROSIDES OXYANTHRAQUINONIKES DES ORGANES SOUTERRAINS DU *CRUCIANELLA MARITIMA*

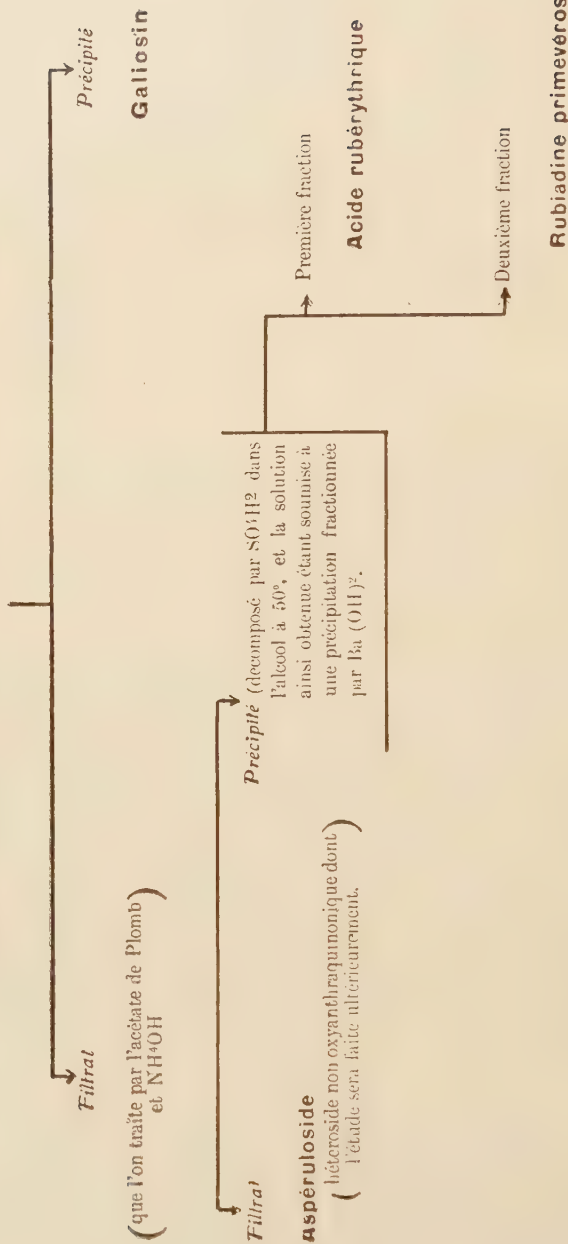
Par la méthode de Stas-Otto, nous avons déjà montré l'existence de composés anthraquinoniques dans les organes souterrains du *C. maritima*. C'est pourquoi nous avons essayé d'isoler ces divers complexes pour en déterminer la nature chimique. Nous nous sommes inspiré pour cela du travail récent de R. HILL et D. RICHTER (1937) effectué sur diverses autres Galiées. Ces auteurs donnent une technique commode pour la séparation du *galiosin*, de l'acide *rubérythrique* et du *rubiadine-primevéroside*, les trois hétérosides oxyanthraquinoniques que R. HILL et D. RICHTER ont pu extraire de plusieurs Galiées (*Rubia*, *Galium*).

I. — EXTRACTION

DES HÉTÉROSIDES OXYANTHRAQUINONIKES

Le principe de cette méthode d'extraction, due à R. HILL et D. RICHTER (1937), peut être résumé par le tableau ci-dessous.

Digesté des racines fraîches, traité par acétate de plomb



(TABLEAU DE SÉPARATION DES HÉTÉROSIDES)

Trois kilogrammes de racines fraîches avec rhizomes et bases de tiges, vivement colorés en jaune, sont hachés et jetés dans huit litres d'eau distillée bouillante. Après dix-sept minutes d'ébullition, le mélange est refroidi le plus rapidement possible et il est filtré sur du sable quartzeux lavé. On ajoute au filtrat 500 cm³ d'une solution contenant 25 d'acétate neutre de plomb pour 100, ce qui détermine une précipitation intense. On filtre de nouveau. Le filtrat est mis de côté pour l'isolement de l'acide rubérythrique, et la recherche du galiosin est poursuivie sur le précipité.

A) **Galiosin**. — Le précipité est recueilli sur du sable étalé sur un tampon de coton posé dans un entonnoir. Sable et précipité sont ensuite triturés et lavés à l'eau. Puis, on agite le mélange avec 800 cm³ d'une solution d'acide acétique à 3 pour 100 pendant 30 minutes. On procède à une nouvelle filtration. Le filtrat qui est alors coloré en jaune, reçoit 30 cm³ d'une solution d'acétate neutre de plomb à 25 pour 100. Le précipité formé est éliminé par filtration et on procède sur le filtrat à l'isolement des hétérosides qui s'y trouvent en solution.

A cet effet, on les précipite à l'état de sels de plomb, par addition d'une solution d'ammoniaque jusqu'à pH = 7,5 (déterminé par le bleu de bromothymol). Le précipité rouge obtenu est redissous dans une solution d'acide acétique à 1 pour 100.

Cette solution est additionnée de 25 cm³ de solution d'acétate neutre de plomb à 25 pour 100. Il se forme un léger précipité qu'on élimine par filtration et *on précipite le galiosin* à l'état de sel plombique par addition d'ammoniaque jusqu'à pH = 7,5 (bleu de bromothymol).

Le complexe organo-métallique isolé est décomposé par une solution de SO⁴H² à 1 pour 100 en opérant au voisinage de 0°. La solution prend une belle teinte jaune et l'addition de SO⁴H² est poursuivie jusqu'à réaction acide contrôlée au rouge Congo.

Neutralisé par de l'eau de baryte en vérifiant le pH à la touche sur du bleu de bromothymol, le soluté est filtré et soumis à un épuisement à l'alcool butylique qui entraîne

les hétérosides non acides. Cet épuisement est réalisé dans une ampoule à décantations en traitant trois fois de suite par 50 cm³ d'alcool butylique.

La liqueur aqueuse, après ce traitement, est acidifiée par la solution sulfurique à 1 pour 100 (rouge Congo) et le galiosin est enfin extrait en épuisant la solution aqueuse à trois reprises par 50 cm³ d'alcool butylique.

Le galiosin est enfin extrait en traitant le soluté alcoolique par 5 cm³ 3 d'une solution aqueuse contenant 3 pour 100 de carbonate d'ammoniaque, ce traitement étant répété trois fois de suite.

La solution de galiosin-carbonate d'ammonium est évaporée à sec au bain-marie sous un fort courant d'air. On ajoute alors à l'extrait environ 5 cm³ d'eau et on abandonne à la cristallisation qu'on amorce par quelques menus cristaux de galiosin pur. Le galiosin cristallise en fines aiguilles jaunes que l'on purifie en traitant sa solution aqueuse à 3-5 pour 100 par un égal volume d'alcool méthylique. On abandonne à la glacière à 0°. De nouveaux cristaux de galiosin apparaissent, qu'on lave avec de l'alcool méthylique à 50 pour 100 et finalement à l'éther.

Nous avons obtenu 0 gr. 70 de *galiosin*, quantité fournie par les trois kilogrammes de racines fraîches utilisées. La teneur de ces racines en galiosin est probablement très faible.

B) **Acide rubérythrique.** — Le filtrat, qui avait été recueilli au début des opérations, est soumis à l'action d'une solution d'acétate neutre de plomb à 25 pour 100, puis alcalinisé par de l'ammoniaque jusqu'à pH = 7,5 (bleu de bromothymol). Un abondant précipité apparaît, constitué par un mélange d'hydroxyde de plomb et d'une combinaison plombique de l'acide rubérythrique. Recueilli, ce précipité est lavé à l'eau, puis décomposé par une solution d'acide sulfurique à 2 pour 100, ajoutée jusqu'à réaction acide au rouge Congo. On filtre.

La liqueur clarifiée est dépouillée de l'acide sulfurique par addition d'eau de baryte, ajoutée lentement avec une violente agitation du liquide extractif. Simultanément, l'acide rubérythrique précipite sous forme de sel de baryum. L'ad-

dition d'eau de baryte est poursuivie jusqu'à ce que la liqueur clarifiée ne donne plus, après hydrolyse, le spectre d'absorption de l'alizarine.

Le précipité est recueilli en entier et il est lavé au chloroforme. Traité par une solution d'acide acétique à 3 pour 100, le rubérythrate de baryum, mêlé au sulfate de baryum, est décomposé. L'acide rubérythrique est ainsi mis en liberté et on l'entraîne par dissolution dans de l'eau tiède. Ce soluté aqueux, concentré sous le vide, abandonne l'acide rubérythrique qui cristallise au cours du refroidissement.

Nous avons obtenu 0 gr. 30 environ d'*acide rubérythrique*.

C) **Rubiadine. — Primevéroside.** — 1.500 gr. de racines fraîches ont été épuisés à l'eau bouillante, puis la liqueur subit la précipitation par l'acétate de plomb, comme il est dit au début pour l'isolement du galiosin. Le filtrat est seul conservé. On le soumet à l'action de l'acétate de plomb à 25 pour 100, puis on alcalinise par NH_4OH ($\text{pH} = 7,5$ en présence de bleu de bromothymol). Le précipité, recueilli, puis lavé et mis en suspension dans de l'eau distillée, est décomposé par la solution de SO_4H_2 à 2 pour 100. Le sulfate de plomb est éliminé et la solution, contenant l'ensemble des hétérosides, est diluée par addition de 40 parties d'alcool absolu pour cent.

On ajoute à la liqueur hydro-alcoolique de l'eau de baryte jusqu'à virage au rose du précipité blanc jaunâtre obtenu. On filtre alors ; le filtrat reçoit un excès d'eau de baryte qui détermine la *précipitation du rubiadine-primevéroside* à l'état de combinaison barytique.

Recueilli sur un filtre et lavé par de l'alcool à 40°, ce précipité est décomposé par SO_4H_2 à 2 pour 100, qui est ajouté jusqu'à réaction acide en présence de rouge Congo.

Le baryum précipite à l'état de sulfate encore une fois éliminé par filtration, et on ajoute au filtrat 70 parties d'alcool pour 100. Une nouvelle addition d'eau de baryte est faite jusqu'à virage au rose du précipité. Après lavage, ce précipité est une dernière fois traité par SO_4H_2 à 2 pour 100. Clarifiée par filtration, la solution jaune est évaporée

jusqu'à volume de 10 cm³ auquel on ajoute une quantité d'alcool à 97°, suffisante pour porter le volume total à 300 cm³. Cette addition déclenche la précipitation d'hétérosides phénoliques et la solution alcoolique, dépouillée de ces impuretés, est concentrée. Elle doit laisser cristalliser le rubiadine primevéroside.

Mais, sur deux essais, nous n'avons pas obtenu de cristallisation.

II. — CARACTÉRISATION DES HÉTÉROSIDES ISOLÉS

Le galiosin et l'acide rubérythrique obtenus ont été identifiés.

Galiosin. — Nous avons hydrolysé 0 gr. 30 de galiosin dans 50 cm³ de soluté de Cl H à 4 pour 100 en opérant au bain-marie bouillant pendant 15 minutes.

Cette liqueur est alors légèrement alcalinisée par NH⁴OH, puis épuisée à trois reprises par 10 cm³ de toluène.

Le soluté dans le toluène a été soumis à l'examen spectroscopique.

En cuve de 1 cm. d'épaisseur, il a fourni un spectre d'absorption présentant trois bandes :

1° 5635 à 5645 Å

2° 5325 à 5345 Å

3° à partir de 4950 Å jusqu'aux U. V.

Nous avons répété le même traitement et la même observation spectroscopique sur un petit échantillon de galiosin qu'avait bien voulu nous envoyer M. Derek RICHTER.

Les résultats obtenus ont été identiques.

Nous avons, d'autre part, hydrolysé comme précédemment 0 gr. 30 de galiosin, dont nous avons extrait l'aglycone : l'acide purpurine 3-carboxylique par épuisement au chloroforme. L'acide purpurine 3-carboxylique a cristallisé dans le chloroforme, ce qui a permis de déterminer son point de fusion au bloc de Maquenne. Nous l'avons situé entre 217° et 220° et observé sa décomposition simultanée, caractères constatés par R. HILL et D. RICHTER.

Acide rubérythrique. — Le point de fusion de l'acide rubérythrique, isolé par nous, est établi entre 256°-258° au bloc de Maquenne (R. HILL et D. RICHTER indiquent 257°).

D'autre part, nous avons hydrolysé 0 gr. 20 de notre acide rubérythrique dans 40 cm³ d'eau acidifiée par 1 cm³ de SO⁴ H², le mélange étant maintenu 15 minutes au bain-marie bouillant.

Après neutralisation par l'ammoniaque diluée, le soluté aqueux a été soumis à l'examen spectroscopique sous un centimètre d'épaisseur ; le spectre d'absorption, ainsi provoqué, détermine trois bandes d'absorption :

6230 à 6050 Å

5890 à 5600 Å

à partir de 5020 jusqu'aux U. V.

Nous avons contrôlé ce résultat en soumettant à l'examen spectroscopique une solution aqueuse ammoniacale d'alizarine purissime « Merck » à 1/1000, qui a présenté un spectre identique.

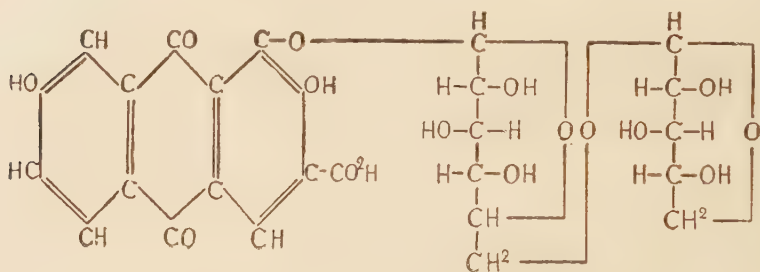
En conclusion, les organes souterrains du *C. maritima* contiennent des composés anthraquinoniques représentés sans conteste par *galiosin* et *acide rubérythrique* ; la présence du rubiadine-primevéroside est vraisemblable, mais nous ne l'avons pas isolé.

III. — GALIOSIN ET ACIDE RUBÉRYTHRIQUE

Il nous a paru opportun de rappeler ici les propriétés des deux corps retrouvés dans *C. maritima* : leur constitution chimique n'a pu être déterminée que tout récemment par les travaux de D. RICHTER (1936) et de R. HILL et D. RICHTER (1936-1937).

Galiosin. — Cet hétéroside a été isolé par R. HILL et D. RICHTER des racines fraîches du *Galium verum* L. Ces deux auteurs l'ont retrouvé aussi dans les organes souterrains de la garance et d'autres espèces de la tribu des Galiées.

Ils en ont étudié la constitution chimique et ils ont démontré que cet hétéroside pouvait être dédoublé en *primevérose* (1 glucose et 1 d (+) xylose) et en acide purpurine 3-carboxylique. La formule développée qu'ils en ont donnée est :



Le galiosin diffère des autres hétérosides oxyanthraquinoniques connus par son instabilité et par sa plus grande solubilité dans l'eau.

Il cristallise en aiguilles jaunes dans l'alcool à 50° à la température de 0°.

Il se décompose vers 100°.

Il est complètement hydrolysé par ClH n/5 à 50° en 10 minutes ; par CO³Na² à 5 pour 100 à 19° en 4 à 5 heures, et par l'eau bouillante en 4 heures.

Il est hydrolysé aussi par l'hétéro-glucosidase contenue dans *Primula officinalis* et *P. vulgaris*.

Le galiosin précipite par l'acétate neutre de plomb, ce qui permet de le séparer de l'acide rubérythrique ; il précipite aussi par l'eau de baryte.

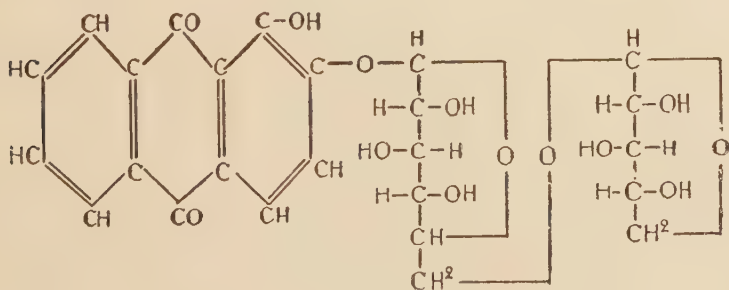
Acide rubérythrique. — La présence d'un hétéroside de l'alizarine dans la garance fut montrée en 1847, pour la première fois, par SCHUNCK, qui obtint une poudre amorphe qu'il appela *Rubian* (*Annalen*, 1847, n° 66, p. 176). Quelques années plus tard, ROCHLEDER isola l'*acide rubérythrique* cristallisé et ce fut l'un des premiers hétérosides obtenus à l'état de pureté (*Annalen*, 1851, n° 80, p. 324). Seulement, aucun de ces deux auteurs n'en avait donné la constitution chimique.

Les recherches de GROEBE et LIEBERMANN (*Annalen*, 1869, suppl. 7, p. 296) et de LIEBERMANN et BERGAMI (*Berl.*, 1887, n° 20, p. 2741) permirent à ces auteurs de considérer l'acide rubérythrique comme un diglucoside probable, car il donnait par hydrolyse deux molécules d'un sucre dextrogyre que LIEBERMANN et BERGAMI homologuent avec le glucose.

En 1894, SCHUNCK et MARSCHLEWSKI préparèrent des dérivés de l'acide rubérythrique qui prouvèrent que les deux résidus osidiques étaient liés, formant un disaccharide au lieu d'être fixés sur les deux groupements OH différents de l'alizarine, mais ils n'établirent aucune formule (*J.*, 1894, n° 65, p. 187).

Plus récemment, la question de la construction de l'acide rubérythrique a été reprise par GLASER et KÄHLER (*Ber.*, 1927, n° 60, p. 1349), ZEMPLEN et MÜLLER (*Ber.*, 1929, n° 62, p. 2107), MÜLLER (*D. Ch. G.*, t. 62), ROBERTSON (*J. Ch. Soc.*, 1930, p. 1136), ROBERTSON et JONES E. T. (*J. Ch. Soc.*, 1933, p. 1167), qui firent la synthèse de l'alizarine 1-2 diglucoside, de l'alizarine 2-maltoside, de l'alizarine 2 cellobioside, de l'alizarine 2 gentiobioside ; mais aucun de ces composés ne se montra identique à l'acide rubérythrique. Cependant, JONES E. T. et ROBERTSON (1933, *loc. cit.*) trouvèrent que le sucre de cet hétéroside était un pentose ou un méthylpentose.

Enfin, en 1936, D. RICHTER, étudiant les propriétés cristallographiques du sucre extrait de l'acide rubérythrique par action enzymolytique, l'identifiait avec le *primevérose*. RICHTER a donné de l'acide rubérythrique la formule suivante :



L'acide rubérythrique cristallise en aiguilles jaunes, brillantes, solubles dans l'eau et l'alcool, et fondant à 218°.

Ses solutions précipitent par l'acétate basique de plomb et par l'eau de baryte.

CONCLUSION. — Nous avons donc pu démontrer l'existence du galiosin et de l'acide rubérythrique dans les organes souterrains du *C. maritima*. L'existence de ces hétérosides oxyanthraquinoniques dans une Rubiacée serait par elle-même assez banale puisque ces complexes ont été observés, indépendamment de *Rubia tinctorum*, chez d'autres *Rubia*, des *Galium*, des *Sherardia*, des *Asperula* et *Crucianella stylosa* Trin. (R. HILL et D. RICHTER, 1937). La présence de ces composés chez *C. maritima* constitue cependant une preuve nouvelle de l'uniformité de la constitution chimique chez les Rubiacées en général, et plus spécialement de la constance des hétérosides oxyanthraquinoniques chez les Galiées, constance apparaissant comme une caractéristique de la tribu des Galiées, suivant les observations formulées tout récemment par R. HILL et D. RICHTER (1937).

CHAPITRE VII

L'ASPÉRULOSIDE

En 1851, ROCHLEDER a extrait de la garance l'acide rubichlorique : *rubichlorsaüre*, poudre amorphe blanche donnant une coloration verte par hydrolyse acide. La même substance fut retirée par R. SCHWARTZ de l'*Asperula odorata*, du *Galium verum* et du *Galium aparine*.

Ce n'est que plus tard que HÉRISSEY (1925) est arrivé à isoler de l'*Asperula odorata*, l'*aspéruloside* à l'état cristallisé et pur. Cet auteur a étudié la constitution chimique de ce corps et il a montré que cet hétéroside était composé d'une molécule de glucose-d et d'un aglycone : l'*aspéruligénol*, dont la nature chimique est pour ainsi dire inconnue en raison de son instabilité.

HÉRISSEY (1925, 1926, 1927, 1933) a recherché cet hétéroside dans diverses plantes et il a noté sa présence dans les espèces suivantes appartenant toutes à la famille des Rubiacées :

Cinchonées : *Manetia bicolor* Paxt.

Coffées : *Paederia faetida* L.
Putoria calabarica Pers.
Leptodermis lanceolata Wall.
Serissa faetida Commerç.
Coprosma Baueriana Hook.
Coprosma linida Forst.

Galiées : *Asperula odorata* L.
Galium verum L.
Galium aparine L.
Crucianella stylosa Trin.

La présence de l'aspéruloside dans des Cinchonées, des Coffées, des Galiées nous a incité à rechercher l'aspéruloside chez le *Crucianella maritima* et chez le *Crucianella angustifolia* L. (cf. communication à la Société de Pharmacie de Paris du 3 novembre 1937). La présence de cet hétéroside dans une espèce du genre *Crucianella* avait été déjà reconnue chez *Crucianella stylosa* Trin. (HÉRISSEY, 1927).

Après avoir décelé par la méthode de Bourquelot, dans les organes du *Crucianella maritima*, la présence d'un hétéroside présentant les caractères de l'aspéruloside, nous avons contrôlé ces résultats par la méthode proposée par HÉRISSEY (1927). Puis nous avons procédé à l'extraction de cet hétéroside en appliquant la technique que cet auteur a indiquée en 1933.

1° Recherche. — Une certaine quantité d'organes frais déchiquetés et traités par de l'alcool à 95° bouillant (10 cm³ d'alcool par gramme de matière végétale) ; le contact est prolongé pendant quinze à vingt minutes, en présence d'un peu de carbonate de calcium pour la neutralisation des acides libres susceptibles de favoriser l'hydrolyse de l'hétéroside recherché. La liqueur alcoolique est évaporée sous pression réduite et l'extract obtenu est repris par de l'eau distillée en quantité suffisante pour obtenir un volume égal au volume initial. Après filtration, la liqueur reçoit la moitié de son volume d'une solution aqueuse d'acide sulfurique au 1/10, le mélange acide contenant ainsi environ 3 gr. 33 de SO_4H_2 pour 100 cm³. Ce soluté est maintenu, pour hydrolyse, pendant 30 minutes au bain-marie bouillant.

La présence de l'hétéroside s'est manifestée par une coloration verte très nette, suivie d'une précipitation, caractéristiques de l'aspéruloside hydrolysé. La coloration verte vire au rouge brique en présence d'un excès d'alcalis (NH_4OH de préférence).

Cette recherche a été pratiquée successivement sur les tiges, les feuilles, les racines, les graines de *C. maritima*.

Elle a été positive dans tous les cas, mais elle s'est montrée des plus intenses sur les graines.

2° Extraction. — Seule la méthode publiée par HÉRISSEY en 1933 nous a permis de réaliser l'extraction de l'aspéruloside, les autres techniques ne nous ayant donné que des résultats négatifs.

Seuls furent employés les organes aériens de *C. maritima*, les appareils souterrains, riches en complexes hétérosidiques oxyanthraquinoniques (*galiosin*, *acide rubérythrique*), rendant trop difficile cette extraction.

Mille grammes de jeunes rameaux feuillus, récoltés en février-mars, ont été plongés frais dans quatre litres d'alcool à 95° bouillant en présence de CO^3Ca . Après refroidissement, les rameaux étaient isolés du liquide ; ils étaient hachés, puis broyés au mortier avec du sable quartzeux lavé. Ce mélange, remis en contact avec la colature déjà obtenue, était soumis à une nouvelle ébullition pendant trente minutes. Après décantation de la colature, le résidu était égoutté et pressé. Les liqueurs alcooliques étaient réunies, filtrées sur papier et distillées sous pression réduite en présence de CO^3Ca , jusqu'à obtention de 200 cm³ d'extrait. Le volume de cet extrait était alors porté à 500 cm³ par addition d'eau distillée, ce qui provoquait l'insolubilisation de substances sans valeur. Une clarification était ensuite réalisée en agitant ce mélange avec quelques centimètres cubes de toluène et elle était suivie d'une filtration.

Le soluté aqueux, clarifié et filtré, était enfin concentré jusqu'à extrait sec, sous pression aussi réduite que possible. Au préalable, le soluté avait été additionné de 10 gr. de CO^3Ca , pour donner à l'extrait une porosité capable de faciliter son épuisement par un dissolvant.

Cet extrait sec était épuisé dans un appareil à reflux par 500 cm³ d'éther acétique anhydre, épuisement renouvelé à quatre reprises par un égal volume de solvant neuf. Entre chaque épuisement, on additionnait l'extrait de quelques gouttes d'eau pour le ramollir et faciliter sa pénétration par le solvant. On réunissait les liqueurs éthéro-acétiques, représentant un volume d'environ 2.000 cm³, aussitôt soumises à une concentration sous le vide jusqu'à 100 cm³. On abandonnait au refroidissement.

La liqueur concentrée, ainsi refroidie, laissait déposer,

après 24 heures, un précipité blanc jaunâtre, floconneux et amorphe qui, séché, pesait 0 gr. 75. Une parcelle de ce précipité donnait avec intensité la réaction caractéristique de l'aspéruloside après hydrolyse acide.

Ce précipité floconneux a été soumis à une purification préalable aux essais de cristallisation de l'aspéruloside. A cet effet, il a été redissous à chaud dans un volume minime d'éther acétique. Le soluté refroidi abandonnait un nouveau précipité floconneux qui était repris encore une fois suivant le même processus. Le soluté éthéro-acétique, obtenu au troisième passage, recevait quelques menus cristaux d'aspéruloside pur.

La cristallisation s'effectuait en quarante-huit heures et nous permettait de recueillir 0 gr. 11 d'aspéruloside en longues aiguilles soyeuses.

3° Caractérisation. — Sur les lots d'aspéruloside ainsi obtenus, nous avons appliqué les réactions et les processus physiques d'identification indiqués par HÉRISSEY (1925).

Le point de fusion au bloc de Maquenne est de 124° - 125° (125° - 126° d'après HÉRISSEY).

La solution aqueuse (0,05 pour 10 cm³) ne réduit pas la liqueur de Fehling, ne précipite pas l'extrait de Saturne et ne réagit pas en présence de Cl³ Fe.

Hydrolysée par SO⁴ H² à 2 pour 100, cette solution a donné la coloration verte caractéristique de l'aspéruloside.

Enfin, sur ce soluté aqueux hydrolysé, la recherche du glucose par son osazone nous a donné, après passage en milieu acétique (par addition d'un excès d'acétate de soude), les aiguilles en aigrettes de la glucosazone.

La faible teneur de *C. maritima* en aspéruloside ne nous a pas permis de contrôler le pouvoir rotatoire de l'hétéroside isolé par nous.

La présence de l'aspéruloside dans le *C. maritima* constitue un nouvel argument en faveur de l'opinion émise par HÉRISSEY sur la fréquence de cet hétéroside chez les représentants de la famille des Rubiacées.

CHAPITRE VIII

LES TANOÏDES

Les essais préliminaires effectués nous ont montré la présence de tanoïdes chez le *C. maritima*.

Nous avons alors procédé à l'extraction des tanoïdes contenus d'une part dans les organes aériens, d'autre part dans les organes souterrains. Puis nous avons essayé de déterminer le groupe auquel appartenait ces tanoïdes dans la classification de MEUNIER et JAMET.

1° Extraction. — L'extraction du bloc tannique a été réalisée en épuisant dans un appareil à déplacement 300 gr. d'organes frais et hachés par un mélange éthéro-alcoolique :

Ether	500 cm ³
Alcool 95° . . .	60 —
Eau	20 —

Après 48 heures de macération, le produit a été lixivié méthodiquement par le mélange éthéro-alcoolique. Le liquide extractif, filtré, a été logé dans une ampoule à décantation, puis additionné du dixième de son volume d'eau et enfin, après agitation, abandonné au repos.

La liqueur s'est divisée en deux couches.

La couche hydro-alcoolique inférieure, décantée, a été lavée à l'éther pour purification, puis évaporée sous pression très réduite. Les dernières traces d'eau ont été chassées par azéotropisme après avoir ajouté vers la fin de l'opération quelques gouttes de benzène.

Le bloc tannique ainsi obtenu est constitué par une poudre grisâtre, d'odeur aromatique, soluble dans l'eau, à saveur amère et astringente, et très hygroscopique.

2° **Caractérisation.** — Nous avons ensuite déterminé le groupe auquel appartenaient ces tanoïdes dans la classification de MEUNIER et JAMET, en appliquant la méthode de Stiasny.

A cet effet, nous avons préparé une solution aqueuse de tanoïdes (0,5 pour 100) et 50 cm³ ont été chauffés pendant 30 minutes sous un réfrigérant ascendant avec un mélange de 10 cm³ de formol à 40° et 5 cm³ de Cl H pur.

Nous n'avons pas eu le précipité caractéristique des tanoïdes du groupe catéchique. Par contre, la liqueur acide formolée, additionnée d'acétate de soude en excès et de quelques gouttes d'une solution au centième d'alun de fer ammoniacal, a abandonné le précipité caractéristique des tanins pyrogalliques.

L'existence de ces tanins pyrogalliques a été reconnue aussi bien dans les organes aériens que dans les organes souterrains.

Par ailleurs, une solution aqueuse (0,4 pour 100) des tanoïdes isolés donnait toutes les réactions des tanoïdes du groupe pyrogallique : coloration bleue foncée par Cl³ Fe, pas de précipité par l'eau de brome, absence de phlobaphène après hydrolyse acide.

Donc, les tanoïdes de *Crucianella maritima* sont pyrogalliques, ce sont des tanoïdes hydrolysables et faiblement polymérisés.

QUATRIEME PARTIE

ÉTUDE MICROCHIMIQUE. - LOCALISATIONS

Par l'étude chimique, nous avons caractérisé quelques principes du *Crucianella maritima* ; nous avons ensuite complété cette étude par quelques recherches microchimiques sur les divers organes de cette Rubiacée, pour la localisation des complexes que nous y avons trouvés.

Nous nous sommes limité à la localisation de l'aspérulose, aux localisations des tanoïdes et des hétérosides oxyanthraquinoniques.

CHAPITRE PREMIER

ANTHOCYANES

LIPIDES — MATIÈRES PROTÉIQUES

Les anthocyanes. — Nous avons remarqué des taches rouge sombre sur l'épiderme des tiges jeunes non encore exfoliées, ces taches viraient au vert sous l'action de l'ammoniaque et au rouge vif sous l'action de l'acide chlorhydrique : cette coloration rouge était due à des pigments anthocyaniques en solution dans le contenu cellulaire de certaines cellules épidermiques.

Ces taches apparaissent seulement sur des tiges jeunes et en particulier sur la face la plus exposée au soleil.

Les lipides. — La localisation des lipides dans les tissus du *Crucianella maritima* a été étudiée par les réactions classiques au Soudan III, à la teinture d'orcanette et par la réduction de l'acide osmique. Cela nous a permis de déceler un enduit gras recouvrant d'une mince pellicule la cuticule des feuilles.

Nous avons aussi trouvé des lipides dans les graines sous forme de gouttelettes huileuses abondantes dans l'albumen surtout et un peu moins dans les feuilles cotylédonaire.

Enfin, dans les pétales des fleurs, nous avons indiqué dans l'étude anatomique de celles-ci, des cellules riches en gouttelettes d'essence.

Les matières protéiques. — La recherche microchimique des matières protéiques a été faite par les réactions classiques, xantho-protéique, de Millon, etc.

Nous n'avons eu de résultats positifs que dans les graines où les substances protéiques, avec les lipides et l'aspéruloside, gorgeaient l'albumen et les cotylédons.

CHAPITRE II

LOCALISATION DES HÉTÉROSIDES OXYANTHRAQUINONIQUES

Les méthodes microchimiques actuelles de localisation dans les tissus ne permettent pas de distinguer l'acide rubérythrique du galiosin et du rubiadine-primevéroside. Ces méthodes ne donnent qu'une localisation du bloc des aglycones oxyanthraquinoniques ou de leurs hétérosides initiaux sans les différencier.

Les alcalis dissolvent ces complexes en leur communiquant une coloration rouge pourpre. Les acides les colorent en jaune d'or. Le chlorure ferrique leur communique une coloration orange d'intensité variable.

CHEMINEAU (1904), RUSSEL (1905) et SOUÈGES (1911) ont donné, pour la localisation des principes de la garance, des techniques beaucoup plus précises que nous avons associées aux réactions précédentes.

I. — Techniques de Chemineau. — a) *Par plasmolyse.* — Les coupes pratiquées dans les racines fraîches de *Crucianella maritima* montrent dans certaines cellules l'existence d'un pigment jaune en solution dans toute la masse cytoplasmique.

On plonge ces coupes dans une solution de ClNa ou de NO^3K à 5 pour 100 et on les y maintient cinq à dix minutes. On monte les coupes dans une goutte de cette même solution saline.

Il se produit une plasmolyse qui, en contractant la masse cytoplasmique a pour effet de condenser en un globule jaune très réfringent tout le contenu cellulaire contracté et dès lors sans relation avec les parois de la cellule.

La diffusion du contenu étant ainsi empêchée, on fait pénétrer dans la préparation une goutte de solution de KOH à 1 pour 100 ou une goutte d'ammoniaque officielle tout en continuant l'examen microscopique. Le cytoplasme contracté des cellules à oxyanthraquinones, et lui seul, se colore immédiatement en rouge.

b) *Par cristallisation.* — Cette méthode utilise l'insolubilité dans l'alcool absolu de composés indéterminés, mais caractéristiques des noyaux oxyanthraquinoniques (CHEMINEAU, GORIS).

Les coupes des racines à étudier sont placées sur une lame et recouvertes d'une lamelle ; on fait pénétrer sous cette dernière, par capillarité, quelques gouttes d'alcool absolu. Quinze minutes après, des cristaux rouge pourpre, groupés en oursins, apparaissent dans les cellules à hétérosides oxyanthraquinoniques.

On peut également procéder à une déshydratation en masse

de l'organe par l'alcool à 96° ou par l'alcool absolu. Cette déshydratation est réalisée suivant le volume de l'organe, en quelques heures ou en deux jours ; on pratique ensuite les coupes. Les cristaux apparaissent comme précédemment.



Fig 19. — Dispositif pour l'exposition aux vapeurs ammoniacales.

Ces cristaux en oursins sont fixés sur les parois cellulaires et se forment tantôt dans une seule cellule, tantôt dans deux cellules en contact. Les aiguilles cristallines rayonnent autour d'un point commun situé sur les deux faces de la membrane, comme on l'observe d'ordinaire pour l'inuline.

II. — **Technique de Russel (1905) et Souèges (1911) aux vapeurs ammoniacales.** — Les cellules à complexes oxyanthraquinoniques se colorent en rouge pourpre sous l'influence des vapeurs ammoniacales.



Fig. 20. — Cellules à oxyanthraquinones.
(Parenchyme cortical de jeune racine). Méthode par cristallisation de CHEMINEAU.
Gr. = 1 × 330.

SOUÈGES a indiqué, pour l'application de cette technique, un dispositif avantageux que nous avons adopté.

Dans le fond d'une boîte de Pétri, on laisse écouler quelques centimètres cubes d'ammoniaque officinale. Les coupes pratiquées dans l'organe sont placées directement sur une lame porte-objet, posée elle-même sur un petit support installé au fond de la boîte. On couvre cette boîte de Pétri et on abandonne ainsi les coupes aux vapeurs ammoniacales pendant cinq à dix minutes. On dépose alors sur les coupes une goutte d'huile de vaseline, on recouvre d'une lamelle et on procède à l'examen.

Dans ces conditions, la présence d'hétérosides oxyanthraquinoniques a été observée dans tous les organes souterrains : racines, rhizomes, tiges ou parties de tiges enterrées.

Racines. — Dans les jeunes racines, les réactions sont positives tout d'abord dans les cellules périphériques du parenchyme cortical ; plus tard, elles s'étendent à *toutes les cellules* de ce parenchyme, et l'endoderme lui-même est atteint. Le liber jeune ne contient pas de complexes oxyanthraquinoniques.

Dans une racine âgée, où l'assise subéreuse a exfolié tout le parenchyme cortical primaire, les réactions microchimiques sont positives dans quelques cellules péricycliques et dans le tissu libérien. La présence des complexes oxyanthraquinoniques est enregistrée même dans le tissu cambial.

Le bois des racines jeunes et des racines âgées ne renferme pas de composés oxyanthraquinoniques, ce qui constituerait une différence avec la localisation de ces complexes chez *Rubia tinctorum* et rapprocherait *C. maritima* de *Rubia peregrina* (GORIS 1914).

Quand le tissu péricyclique est frappé de dégénérescence, le contenu de ces cellules montre une coloration rouge orangée due, selon toute vraisemblance, au dédoublement des hétérosides ; le pigment se fixe sur la membrane. On observe les mêmes phénomènes dans le suber âgé.

Rhizomes. — La localisation des rhizomes est sensiblement identique à celle de la racine, mais les composés oxyanthraquinoniques existent dans le tissu cellulosique médullaire (lignifié dans les racines) au voisinage des cordons ligneux.

Tiges enterrées. — La base souterraine des tiges âgées, tiges ayant elles-mêmes subi l'exfoliation, présente une localisation des composés oxyanthraquinoniques se superposant à la localisation observée dans les rhizomes.

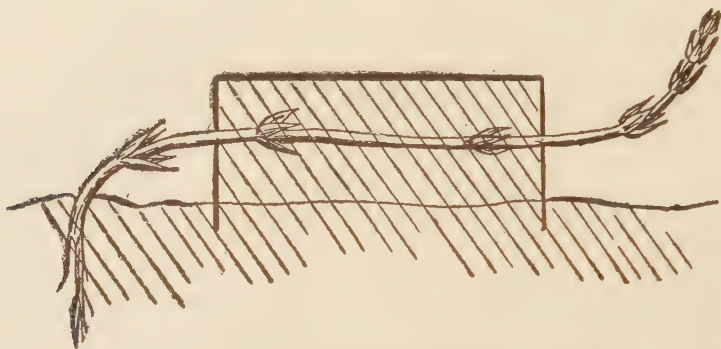


Fig. 21. — Tige de *C. maritima* recouverte en partie.

Mais chez les jeunes axes issus des rhizomes et chez les tiges des plantules, rencontrées çà et là, dans les stations, tiges non encore dressées à l'air libre, les composés oxyanthraquinoniques sont localisés dans quelques cellules épidermiques et ils figurent dans *toutes les cellules* du parenchyme cortical ; on les retrouve en petites quantités dans le liber et le tissu médullaire.

Les composés oxyanthraquinoniques ne se retrouvent pas dans les graines ; et normalement ils ne se retrouvent pas non plus dans les organes aériens du *Crucianella maritima*, lorsque ces organes se développent d'une façon normale, à la lumière.

CHAPITRE III

LOCALISATION DE L'ASPERULOSIDE

La localisation de l'asperuloside : *chlorogénine* ou acide *rubichlorique*, a été réalisée pour la première fois par W. RUSSEL (1905) sur *Rubia tinctorum*. Elle est basée sur la coloration vert bleuâtre donnée par l'asperuloside hydrolysé.

W. RUSSEL chauffait les coupes des organes de *R. tinctorum* après les avoir plongées dans une solution d'acide sulfurique étendue et cherchait ensuite les tissus présentant la coloration verte caractéristique.

Appliquée à *C. maritima*, cette méthode ne nous a donné que des résultats médiocres, vraisemblablement en raison de la pauvreté de cette Rubiacée en asperuloside.

Nous avons alors substitué à l'ébullition des coupes en milieu sulfurique, leur exposition à des vapeurs de Cl H. Les coupes humides étaient posées sur une lame porte-objet que l'on renversait sur un verre de montre contenant de I à II gouttes de Cl H pur. Le verre de montre était placé sur une platine chauffante et on l'y maintenait aux environs de 60° pendant 10 minutes.

L'opération a pu être encore réalisée en boîte de Pétri, suivant le dispositif indiqué par SOUÈGES (1911) pour la recherche des anthraquinones ; ce dispositif s'est montré supérieur au précédent.

Hydrolysé sous l'action des vapeurs de Cl H, l'asperuloside donnait, dans les cellules qui le contenaient, un précipité vert bleuâtre des plus faciles à observer. Pour éviter une confusion avec la chlorophylle, les coupes soumises à l'action des vapeurs chlorhydriques étaient ensuite exposées aux vapeurs ammoniacales qui provoquaient un

virage au rouge brique de la coloration verte apparue dans les cellules à aspéruloside. Un contrôle préalable de cette technique a été effectué sur *R. tinctorum* par comparaison avec la technique de W. RUSSEL et les résultats qu'en a donnés cet auteur. La concordance a été rigoureuse.

Chez *C. maritima*, l'aspéruloside a été localisé dans les organes aériens et dans les organes souterrains. Le liber est toujours le tissu le plus favorisé ; l'aspéruloside y est abondant aussi bien dans le tissu criblé primaire que dans le parenchyme libérien secondaire, ainsi que l'avait déjà observé W. RUSSEL dans la garance. Les tissus cellulósiques en renferment toujours une quantité appréciable.

Dans les racines et dans les rhizomes, l'aspéruloside est associé aux hétérosides anthraquinoniques, mais la teneur de ces tissus en aspéruloside est en raison inverse de leur teneur en complexes anthraquinoniques.

Dans les racines, l'aspéruloside est localisé dans la région périphérique du liber, tandis que la région cambiale est riche en complexes anthraquinoniques et en tanoïdes. Quelques cellules péricycliques, cellules mortes, gorgées de pigments rouges provenant du dédoublement des complexes anthraquinoniques, sont dépourvues d'aspéruloside qui, par contre, figure dans la plupart des autres cellules péricycliques.

Dans les jeunes tiges, l'aspéruloside s'accumule dans tout le parenchyme cortical, dans l'endoderme et plus spécialement dans le liber. Lorsque la moelle n'a pas été détruite, l'aspéruloside existe au voisinage des cordons de bois primaire. Après exfoliation du parenchyme cortical et résorption de la moelle, l'aspéruloside ne subsiste que dans le liber.

Le tissu chlorophyllien et le tissu libérien des feuilles renferment de l'aspéruloside.

Enfin, l'aspéruloside est accumulé en grande quantité dans l'albumen et les cotylédons des graines ; il y est associé à des matières protéiques et à des lipides, alors que la corolle des fleurs est dépourvue de cet hétéroside.

L'amidon n'a jamais été décelé dans les organes végétatifs et reproducteurs, quelle que soit la période de végétation.

Dans les tissus dégénérés ou en voie d'exfoliation, l'aspéruloside a totalement disparu ; il n'en reste plus trace dans les organes morts : feuilles et tiges, après l'évolution saisonnière.

Ces localisations, l'absence absolue d'amidon, la disparition de l'aspéruloside des tissus ou des organes morts, son accumulation dans les graines avaient été déjà observées par W. RUSSEL sur *Rubia tinctorum*. Une étroite concordance apparaît entre ses observations et les nôtres.

CHAPITRE IV

LOCALISATION DES TANOÏDES

La localisation des tanoïdes dans *C. maritima* a été réalisée en appliquant les méthodes usuelles de caractérisation des tanoïdes dans les tissus végétaux : réactif de Braemer, bichromate de potassium et chlorure ferrique.

Racines. — Chez les jeunes racines, la présence des tanins est certaine dans les cellules les plus externes du parenchyme cortical, puis dans *toutes les cellules* du parenchyme cortical, enfin dans quelques éléments libériens.

Rhizomes. — Chez les rhizomes, les tanoïdes sont localisés dans *toutes les cellules* du parenchyme cortical. On les observe également sur quelques points dans le liber et le parenchyme médullaire.

Tiges. — Les tiges jeunes montrent une localisation analogue à celle observée chez les racines jeunes : tanoïdes accumulés dans les cellules épidermiques et les cellules sous-jacentes, dans *toutes les cellules* du parenchyme cortical, puis dans quelques éléments libériens et médullaires.

Chez les tiges ayant subi l'exfoliation, les tanoïdes figurent seulement dans quelques éléments libériens.

Feuilles. — Les feuilles, enfin, contiennent des tanoïdes dans leurs cellules épidermiques et dans les cellules qui sont à leur contact. Le tissu libérien de la nervure médiane montre quelques éléments à tanoïdes.

Les *organes reproducteurs, fleurs et graines*, ne renferment ni composés oxyanthraquinoniques, ni tanoïdes.

En comparant les résultats donnés par la localisation des dérivés oxyanthraquinoniques et par la localisation des tanoïdes, une concordance apparaît des plus certaines. Tanoïdes et composés oxyanthraquinoniques existent sur les mêmes points lorsque les conditions de végétation permettent à ces deux groupes de complexes de se former simultanément. C'est ainsi qu'on peut relever la coexistence des tanoïdes et des dérivés oxyanthraquinoniques dans les cellules les plus externes du parenchyme cortical des jeunes racines, dans les tissus péricyclique et libérien des racines âgées, dans les cellules épidermiques et les cellules avoisinantes de la région souterraine des jeunes tiges. Si bien que, ici encore, comme l'avaient observé GORIS et CRÉTÉ (1907) pour les rhubarbes : tanoïdes et complexes oxyanthraquinoniques coexistent dans les mêmes éléments cellulaires.

CINQUIEME PARTIE

TANOIDES ET OXYANTHRAQUINONES

CHEZ LE

CRUCIANELLA MARITIMA

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LA FORMATION
DES HÉTÉROSIDES OXYANTHRAQUINONIKES

• Les hétérosides paraissent se former dans les cellules où ils s'accumulent, et il convient de rechercher l'explication de leur répartition au sein des organes, non plus comme on l'a fait le plus souvent jusqu'ici, dans les phénomènes de migration, mais dans le métabolisme de cellules qui les contiennent. •

R. COMBES. — L'assimilation de la matière inerte par la matière vivante végétale. *Rev. gén. Sc.*, t. 47, 1936, p. 4.

Par l'étude microchimique, nous avons montré que l'existence des complexes anthraquinoniques est constante dans tous les organes du *Crucianella maritima* soustraits à l'action de la lumière ; si bien que ces hétérosides apparaissent non seulement dans la partie souterraine des tiges, mais encore, comme nous avons eu l'occasion de le remarquer, dans les tissus des tiges accidentellement ou partiellement enterrées par le déplacement du sable des dunes, ou encore dans l'écorce des tiges qui est en contact avec le sol et

seulement sur ces points de contact. Ce rôle de la lumière dans l'apparition accidentelle des pigments chromogènes dans les tiges nous a conduit à un protocole expérimental qui nous a permis de suivre la formation de ces complexes oxyanthraquinoniques dans les appareils aériens.

Les travaux de CHEMINEAU (1904) et de W. RUSSEL (1905) avaient montré l'étroite corrélation existant entre l'obscurité et l'apparition des colorants oxyanthraquinoniques dans les organes aériens du *Rubia tinctorum*, les jeunes plantules, à leur germination, se comportant par contre de façon toute différente.

N'ayant pu obtenir une germination des graines du *Crucianella maritima*, nous avons effectué nos essais en opérant sur la plante adulte, dans ses stations naturelles, les dunes du littoral montpelliérain (dunes des plages de Palavas et de Carnon).

Action de la lumière solaire. — 1° *Spectre total.* — Dès le mois de novembre, à la suite des grandes pluies automnales, le *Crucianella maritima* émet de jeunes pousses, premières manifestations de l'évolution saisonnière de cette Rubiacée. En fin janvier, ces tiges atteignent 10 à 20 centimètres de longueur.

Deux lots de plantes ont été constitués. Les tiges du premier lot A furent totalement recouvertes de sable, maintenu par un coffre de bois.

Dans le second lot B, les tiges ne furent recouvertes que dans leur partie médiane ; sur quelques centimètres à la base et au sommet, les tiges restaient exposées à l'action du soleil (fig. 21, p. 86).

Tous les trois jours, un prélèvement était fait sur les tiges recouvertes ou non et les pigments chromogènes étaient recherchés par les méthodes microchimiques.

Entre le douzième et le quinzième jour, les tiges A, enfouies sous le sable et d'ailleurs plus ou moins étiolées, présentaient toutes une réaction de Bornträger positive.

Les tiges B n'avaient de réaction positive que sur les parties soustraites à l'action de la lumière ; leur base et leur extrémité, laissées libres, n'en renfermaient pas trace. Ainsi, la présence de complexes oxyanthraquinoniques dans

les tiges ou dans leur parties maintenues à l'obscurité, ne paraissait pas due à un transport ou à une migration des pigments chromogènes accumulés dans les racines, mais bien à une élaboration de ces principes, sur place, dans les tissus même des organes aériens, seuls soustraits à l'action de la lumière.

La localisation microscopique des principes oxyanthraquinoniques, effectuée sur ces tiges enterrées, a montré l'existence de ces colorants dans les cellules du parenchyme cortical, dans le liber et dans la moelle quand elle n'est pas détruite, c'est-à-dire sur tous les points où la tige normale présente une teneur maximum de complexes tanniques.

Chez les feuilles, les hétérosides oxyanthraquinoniques étaient localisés dans le liber de la nervure principale, comme les tannoïdes dans les feuilles normales. Toutefois les tannoïdes de l'épiderme subsistent sans mélange.

2° *Spectre partiel.* — La preuve de l'action indiscutable du facteur lumière sur la formation des hétérosides oxyanthraquinoniques ayant été obtenue, nous avons essayé de rechercher si des lumières monochromatiques ne pouvaient jouer le même rôle que l'obscurité.

Nous avons choisi un écran rouge laissant passer les radiations comprises entre 6500 et 6000 Å, un écran vert (5890 à 5300 Å) et un écran bleu-violet (5200 Å à l'U. V.).

Ces trois types d'écrans étaient fixés dans des caissons sous lesquels étaient logées en totalité les plantes en expérience. Un quatrième lot était placé sous un caisson porteur d'un verre à vitre ordinaire, verre présentant, dans le spectre visible, une légère absorption dans le bleu et le violet.

Un cinquième lot, enfin, était en totalité maintenu à l'obscurité sous un caisson de même format que les précédents et absolument étanche à la lumière.

Nous avons effectué cette expérience en mai et nous nous sommes efforcé de rendre les conditions expérimentales aussi uniformes que possible : orientation des écrans, plants de même vigueur, etc.

L'apparition des composés oxyanthraquinoniques a lieu entre le douzième et le quinzième jour, dans les tiges logées

sous le caisson opaque. L'apparition de ces mêmes principes a lieu le seizième jour sous écran rouge, et leur localisation dans les tissus est identique à celle qui a été signalée dans les tiges soumises à l'obscurité complète.

L'étiollement est déjà assez accusé, mais il est tout aussi manifeste sous écran vert, sous écran violet, que sous écran blanc et à l'obscurité.

Du seizième jour au vingt-cinquième, époque à laquelle l'expérience est arrêtée en raison de l'étiollement trop accusé des tiges, les hétérosides oxyanthraquinoniques n'ont apparu ni sous écran vert, ni sous écran violet, ni sous verre blanc.

De ces diverses observations, nous pourrions conclure que la lumière agit dans cette occasion comme l'obscurité, constatant sur les hétérosides oxyanthraquinoniques ce qui a été trouvé pour la fonction chlorophyllienne ; mais nous pourrions en déduire aussi que la lumière possède la propriété d'empêcher l'élaboration de ces complexes chromogènes, surtout par ses radiations à faible longueur d'onde.

CHEMINEAU considère l'humidité comme un facteur indispensable au développement des hétérosides oxyanthraquinoniques chez le *Rubia tinctorum*. Nous n'avons pu modifier l'action de ce facteur, qui a joué un rôle partout identique dans nos essais poursuivis toujours dans des conditions semblables. Dans les plantes adultes de *Crucianella maritima*, l'humidité a été incapable de déterminer à elle seule la formation des hétérosides chromogènes (plants sous écrans vert, violet, et sous verre à vitre).

CHAPITRE II

VARIATIONS DES TANOÏDES ET DES HÉTÉROSIDES OXYANTHRAQUINONIKES

La présence simultanée de tanoïdes et de composés oxyanthraquinoniques dans les mêmes organes, puis, comme nous venons de le voir par l'étude microchimique, non seulement

dans les mêmes tissus, mais dans les mêmes cellules, nous a paru susceptible de présenter un intérêt particulier et d'apporter une contribution importante aux hypothèses émises par GILSON (1902), puis par GORIS et CRÉTÉ (1907) sur la dépendance des hétérosides anthraquinoniques et des tanoïdes chez les rhubarbes, bien que la constitution chimique de ces complexes oxyanthraquinoniques diffère de ces mêmes composés chez les *Rheum*.

Or, au point de vue chimique, cette dépendance est possible. En effet, l'acide gallique contenu dans les tanoïdes peut être la source du noyau anthraquinonique puisqu'il est possible d'obtenir *in vitro* l'acide ruffigallique, qui est une hexaoxyanthraquinone, en faisant perdre deux molécules d'eau à deux molécules d'acide gallique.

Dès lors, nous avons essayé de suivre les variations des tanoïdes et des hétérosides oxyanthraquinoniques et de fixer leurs relations avec l'évolution saisonnière de la plante ; enfin, nous avons tenté de préciser leur dépendance en les soumettant à l'influence d'un facteur physique : la lumière.

Pour éviter les causes d'erreur et faciliter l'interprétation de nos expériences, nous avons suivi le pourcentage des tanoïdes chez le *Crucianella maritima*, au cours de son évolution saisonnière, pendant l'hiver, le printemps et l'été jusqu'à la fructification en juillet. A cet effet, nous avons pratiqué, une fois par mois, le titrage des tanoïdes sur les tiges du *Crucianella maritima*, prélevées dans la même station et autant que possible sur les mêmes plants.

1^o Variations saisonnières des tanoïdes. — a) *Méthode de titrage.* — Nous avons suivi la méthode de titrage volumétrique des tanoïdes de P. GILLOT, H. CORDEBARD et Y. TURCAKOV (1934).

Principe. — Les organes végétaux sont épuisés à l'eau acidulée, puis les tanoïdes contenus dans la solution extractive sont précipités à l'état de tannate de zinc qu'on recueille et qu'on oxyde par une quantité déterminée de bichromate de potassium en milieu sulfurique. L'excès d'acide chromique est dosé par une solution de sulfate de fer et d'ammonium. La quantité de bichromate de potassium employée, multipliée

par un facteur de réduction approprié, donne la proportion de tanoïdes contenus dans la prise d'essai.

Technique. — Vingt grammes de rameaux fraîchement récoltés sont grossièrement divisés et placés dans un flacon bouchant à l'émeri. On recouvre immédiatement avec de l'eau distillée bouillie contenant 1 gr. 5 d'acide sulfurique par litre. On ajoute I ou II gouttes de toluène et on laisse en contact deux jours.

On décante alors la solution acide et on verse les organes dans un mortier où on les triture avec du sable lavé et calciné.

Le produit pulvérulent est alors placé dans une allonge en verre munie d'un robinet. On opère méthodiquement une lixiviation lente (X gouttes environ par minute), d'abord avec le liquide ayant servi à la macération préalable, ensuite avec de l'eau acidulée bouillie.

Quand le volume du liquide extractif est d'environ 100 cm³, on continue l'épuisement par de l'eau distillée bouillie et chaude jusqu'à obtention de 200 cm³ exactement de soluté extractif.

On concentre cette solution jusqu'à un volume exact de 100 cm³ en la distillant sous le vide à une température voisine de 40°, pour rester dans les limites du maximum de précision indiquées par les auteurs.

Puis, dans un tube à centrifugation de 25 à 30 cm³ de capacité, on introduit 10 cm³ de solution tannique et 10 cm³ de réactif à l'acétate de zinc ammoniacal (1). On agite en faisant rouler le tube entre les mains et on centrifuge pendant deux à trois minutes. On décante soigneusement la liqueur surnageante, puis on ajoute 20 cm³ d'eau ammoniacale (5 cm³ d'ammoniaque pour 100 grammes d'eau distillée). On remet le précipité de tannate de zinc en suspension et on centrifuge de nouveau. Ce lavage est répété trois fois.

(1) La composition du réactif à l'acétate de zinc ammoniacal est la suivante :

Acétate de zinc cristallisé.....	40 gr.
Ammoniaque pure à 22° B (d=0,925).	80 cm ³
Eau distillée.....	Q. S. pour 1 litre.

Ce réactif doit être conservé en flacons de petite capacité bouchés à l'émeri.

On introduit ce précipité dans un petit ballon où on a placé préalablement 0,300 gr. de nitrate d'argent cristallisé (1) et 10 cm³ de solution normale de bichromate de potassium (renfermant, par litre, 49 gr. 03 de bichromate de potassium cristallisé et pur). On introduit alors lentement 20 cm³ d'acide sulfurique pur et on porte le tout pendant 10 minutes à une ébullition aussi douce que possible (2).

Après cessation du chauffage, le ballon est refroidi dans un courant d'eau, et on le transvase dans un matras jaugé à 100 cm³ après refroidissement complet. La solution présente alors une teinte jaune verdâtre, avec reflets rougeâtres par transparence, prouvant l'existence d'un excès d'acide chromique.

On prélève 10 cm³ de cette dernière dilution exactement mesurés, on les introduit dans une fiole conique et on les additionne de 50 à 70 cm³ d'eau distillée et de quelques cristaux de chlorure de sodium, destinés à précipiter l'excès d'argent et à empêcher la formation de ferricyanure d'argent, dont la coloration orangée nuirait à la sensibilité du virage.

On verse dans le mélange la solution n/10 de sulfate ferreux (3) jusqu'à apparition d'une teinte vert-bleu indiquant que le terme de réaction est proche.

A ce moment on termine l'opération « à la touche » : on dépose sur une plaque de porcelaine des gouttelettes d'une solution récemment préparée de ferricyanure de potassium et on s'assure après chaque addition de solution ferreuse que la réaction n'est pas terminée. En effet dès qu'il y a trace de

(1) Le nitrate d'argent est ajouté pour fournir une proportion de bichromate d'argent suffisante pour oxyder l'acide acétique qui pourrait se former et fausser la réaction.

(2) L'acide sulfurique employé était rigoureusement pur et le ballon servant à l'oxydation chromique avait été préalablement nettoyé au mélange sulfo-chromique, puis soigneusement rincé à l'eau distillée.

(3) La solution n/10 de sulfate ferreux ammoniacal est ainsi obtenue : Dans un matras jaugé de 1 litre, on introduit 500 cm³ d'eau distillée bouillie, 200 cm³ d'acide sulfurique à 20 % et une pincée de bicarbonate de soude. Après décomposition complète de celui-ci, on ajoute 39,20 gr. de sel de Mohr ($\text{SO}_4^{+2} \text{Fe} (\text{NH}_4)^2, 6\text{H}_2\text{O}$). On agite jusqu'à dissolution et on complète à 1000 cm³ par de l'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air.

Cette solution est conservée dans de petits flacons bien remplis et bien bouchés pour éviter l'oxydation du sel ferreux.

sulfate ferreux en excès le ferricyanure de potassium se colore en bleu verdâtre. C'est le terme de la réaction.

Si n cm³ de solution $n/10$ de sulfate ferreux ont été employés, le volume de solution correspondant de bichromate réduit dans la prise d'essai est de $10 - n$. Pour calculer la quantité de tanoïdes correspondante, on multiplie ce volume par un facteur f qui a été calculé par P. GILLOT, H. CORDEBARD et Y. TURCAKOV.

Pour les tanins pyrogalliques, $f = 0,0069$.

Le produit $(10 - n) \times 0,0069 \times 10 \times 100$ donne la quantité de tanoïdes pyrogalliques contenus dans 20 gr. de plante fraîche.

Seulement, nous avons préféré donner nos résultats en tanoïdes pour 100 de plante sèche.

C'est pourquoi, en même temps que s'opérait ce dosage de tanoïdes, nous avons effectué chaque fois, sur les mêmes échantillons, le titrage de l'humidité suivant la méthode indiquée dans l'étude des matières minérales. L'humidité varie très peu durant toute l'année. Les valeurs limites trouvées pour la teneur en eau ont été de 19,7 et 21,1 pour 100 de plante fraîche.

b) *Résultats.* — Nous avons résumé, sur la courbe ci-après, les résultats de ces titrages exprimés en tanoïdes pyrogalliques pour 100 de plante sèche.

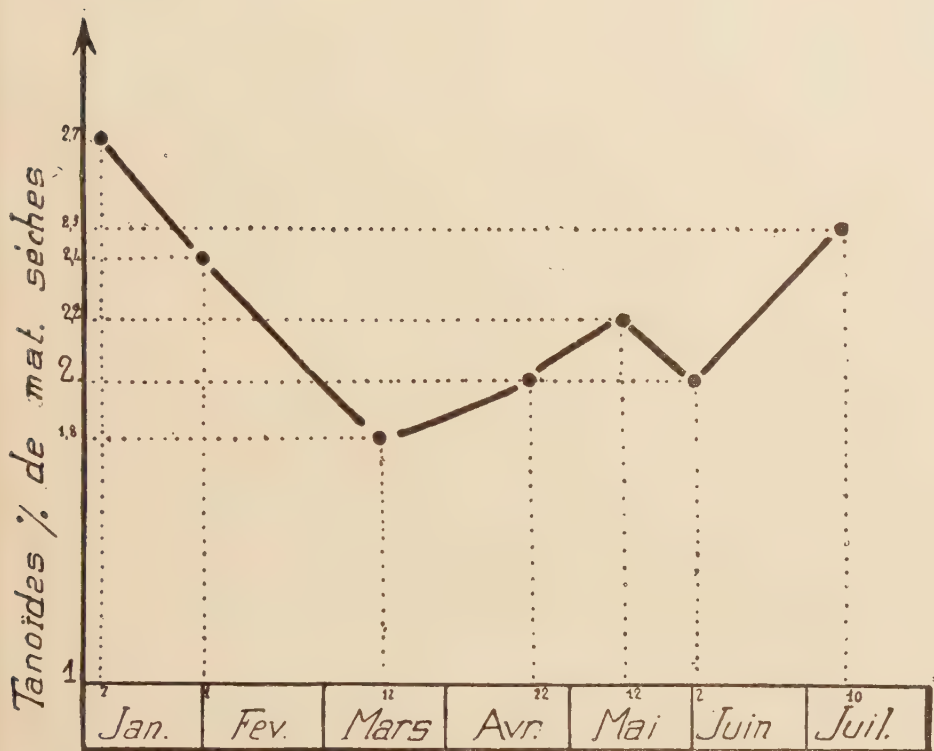
C. maritima n'a pas une teneur constante en tanoïdes : une chute des tanoïdes se poursuit régulièrement de janvier au mois de mai où elle est remplacée par une hausse maintenue jusqu'au 15 mai, elle-même suivie d'une légère chute jusqu'au début de juin. Une nouvelle hausse des tanoïdes apparaît enfin pendant la floraison et la fructification.

Enfin, tandis que s'effectuaient nos essais, des titrages de tanoïdes étaient pratiqués au début de février, puis au début de juin, sur les racines et sur les tiges de mêmes plants provenant toujours de la même station.

Le 9 février 1937, les tiges de *C. maritima* titraient 2,45 et 2,48, tandis que les racines (de 1 cm. de diamètre) accusaient 1,28 et 1,31 de tanoïdes pyrogalliques pour 100 de matières sèches.

Le 3 juin, les titrages indiquaient, pour les tiges, 1,80 et 1,82 ; pour les racines (de 1 cm. de diamètre), 1,10 et 1,11 de tanoïdes pour 100 de matières sèches.

Ainsi, à l'état normal, les tiges renferment plus de tanoïdes que les racines, organes riches en hétérosides oxyanthraquinoniques.



2° Variations expérimentales des tanoïdes et des hétérosides oxyanthraquinoniques. — Indépendamment des observations microchimiques que nous avons déjà exposées, nous avons recherché les relations existant entre l'évolution des oxyanthraquinones et la teneur des tiges en tanoïdes.

Seulement, le dosage de l'ensemble des complexes oxyanthraquinoniques ne pouvait être réalisé par les méthodes colorimétriques usuelles, l'aspéruloside opposant à ces techniques une cause d'erreur permanente. D'autre part, il nous était impossible, sans nous exposer à des erreurs, de titrer

un seul des éléments oxyanthraquinoniques (galiosin et acide rubérythrique) à l'exclusion de tous les autres puisque nous ne connaissons pas leur évolution et leurs rapports respectifs.

Nous avons été ainsi obligé de limiter nos moyens d'investigation à un titrage de tanoïdes dans des plantes soustraites à l'action de la lumière comparativement aux mêmes plants vivant dans le même lieu à l'état normal.

Nos essais ont été faits à deux époques : l'un en hiver, du 3 au 18 février, à Palavas ; l'autre au printemps, du 31 mai au 15 juin, à Carnon, et sur des plantes logées dans des caissons à l'abri de la lumière, ou sous un écran de verre à vitre ordinaire, dont les caractéristiques ont été déjà décrites. Les titrages ont été effectués selon la méthode de Gillot, Cordebard et Turcakov ; ils sont tous rapportés à 100 grammes de matière sèche.

Nous avons réuni dans le tableau ci-contre les résultats de nos recherches.

De cet ensemble paraissent se dégager quelques faits intéressants :

1° Il y a corrélation, en hiver et au printemps, entre la diminution des tanoïdes et l'apparition des oxyanthraquinones dans les tiges.

2° Si, au cours de l'essai réalisé en hiver, la teneur normale en tanoïdes est plus élevée qu'en juin, la chute des tanoïdes n'en demeure pas moins en relation avec l'apparition des oxyanthraquinones ; d'autre part, il est à remarquer qu'au cours de l'essai de juin, et tandis que les tanoïdes s'abaissent dans les plantes soumises à l'obscurité, il y a, dans les plantes à l'état normal, une tendance au relèvement du taux initial (voir par ailleurs la courbe des variations saisonnières des tanoïdes).

3° Le rapport entre les tanoïdes normaux et leur valeur différentielle en fin d'expérience donne des valeurs à peu près constantes pour une même période. Le relèvement de ces valeurs au printemps est en rapport avec un relèvement normal du taux des tanoïdes.

4° L'étiollement de la plante, soumise à des conditions anormales de végétation, joue certainement un rôle dans la

VARIATIONS DES TANOÏDES

		OBSCURITÉ		OBSCURITÉ	SOUS VERRE BLANC		ÉTAT NORMAL
Oxyanthraq.	3 Février	0		0			0
	18 Février	+		+			0
Tanoïdes	3 Février	2.48	2.50	2.51	2.52	2.49	2.52
	18 Février	1.30	1.33	1.30	1.34	2.33	2.35
Chute de la teneur en tanoïdes		-1.18	-1.17	-1.21	-1.18	-0.16	-0.17
Rapport entre la teneur initiale et la chute des tanoïdes		2.13	2.10	2.07	2.13	15.5	14.8
Oxyanthraq.	31 Mai	0		0	0	0	0
	15 Juin	+		+	0	0	0
Tanoïdes	31 Mai	1.82	1.83	1.81	1.85	1.81	1.83
	15 Juin	1.04	1.08	1.07	1.08	1.47	1.84
Chute de la teneur en tanoïdes		-0.78	-0.75	-0.74	-0.77	-0.34	+0.01
Rapport entre la teneur initiale et la chute des tanoïdes		2.33	2.44	2.44	2.40	4.13	183

diminution du taux des tanoïdes. L'essai sous écran de verre blanc en fournit une preuve : le taux des tanoïdes s'effondre sans qu'il y ait apparition d'hétérosides chromogènes. Néanmoins, cette diminution du taux des tanoïdes, sous écran de verre blanc, est de 50 pour 100 inférieure à celle observée simultanément sur les tiges soumises à l'obscurité et chez lesquelles ont apparu les pigments oxyanthraquinoniques.

5° Enfin, il convient de ne pas oublier le rôle actif de la lumière dans la formation des tanins (MICHEL-DURAND, 1925) ; et, comme le démontrent les variations des tanoïdes sous écran de verre blanc, une perte de tanoïdes ne suffit pas à la formation des oxyanthraquinones, le facteur obscurité joue un rôle prépondérant.

En conclusion, chez le *C. maritima*, il existe un rapport constant entre la localisation des tanoïdes et celle des pigments oxyanthraquinoniques dans les différents organes, soit que ces derniers complexes y figurent à l'état normal, soit qu'on en provoque l'apparition expérimentalement en maintenant les tiges à l'obscurité. Cette corrélation se manifeste encore lorsque l'on suit les variations quantitatives des tanoïdes et l'apparition des hétérosides oxyanthraquinoniques, à l'obscurité, dans des organes qui en sont normalement dépourvus. Sans doute, le jeu des chiffres exprimés par les titrages exige-t-il une série d'interprétations en raison même des variations normales, mais irrégulières des tanoïdes chez le *C. maritima* au cours de son évolution saisonnière, variations auxquelles viennent s'ajouter les écarts que doivent entraîner les conditions anormales de végétation des plantes en expérience. Ce sont là des causes d'erreurs importantes qui, pour nous, sont restées inévitables. Mais la diminution des tanoïdes est en corrélation avec l'apparition des pigments oxyanthraquinoniques, et demeure sous la dépendance absolue de l'obscurité, en rapport, selon toute vraisemblance, avec la localisation de ces complexes anthraquinoniques dans les organes souterrains, chez des Rubiées comme chez des Polygonées.

Nos observations chez le *C. maritima* apportent bien une argumentation nouvelle aux hypothèses émises par GILSON,

puis par GORIS et CRÉTÉ, sur la dépendance des tanoïdes et des oxyanthraquinones chez les rhubarbes. Toutefois, cette dépendance ne serait pas plus spéciale aux Polygonées qu'aux anthraquinones du type émodine ; elle existe dans d'autres groupes de végétaux : les Rubiées, et elle s'étend à des complexes chimiques quelque peu différents, mais cependant dérivés du même noyau anthraquinonique.

CONCLUSIONS

Crucianella maritima est une espèce rigoureusement cantonnée sur les sables et les dunes du littoral méditerranéen. Il contribue à l'entretien des dunes et ses stations sont en relation étroite avec l'évolution de ces dernières, y constituant par surcroît une association xérophile et assez caractéristique, le *Crucianelletum*.

Crucianella maritima présente de nombreux points d'adaptation à la vie xérophile. Les appareils végétatifs en sont déjà un témoignage par leur morphologie qui se trouve accentuée par des détails anatomiques. Les racines, les rhizomes et les tiges bénéficient d'une subérisation intense de l'endoderme, suivie dès le jeune âge par la construction d'un tissu subéreux entraînant l'exfoliation du parenchyme cortical, mais le remplaçant par une épaisse couche de suber. La disposition du bois, l'épaisse cuticule de l'épiderme, la gaine subéreuse de la nervure principale des feuilles constituent autant de caractères de xérophilie.

La teneur élevée du substratum en carbonate de calcium paraît entraîner une absorption considérable de calcium, fixé dans les tissus à l'état d'oxalate. Ce sel de calcium est extrêmement abondant dans tous les organes même les plus fugaces et l'élimination de cet alcalino-terreux a lieu dès le plus jeune âge. Cependant, si par son habitat, par sa biologie, le *Crucianella maritima* apparaît comme une Galiée à caractères un peu particuliers et bien adaptée à une vie xérophile, il n'en conserve pas moins les caractères anatomiques normaux des espèces de cette tribu.

L'étude chimique confirme la forte teneur de cette espèce en calcium. Sa richesse particulière en chlorure de sodium, caractère de plante halophile, est en corrélation avec l'habitat de cette Rubiacée sur les rivages marins.

Elle ne contient pas d'alcaloïdes, mais, à côté de divers ferments, elle renferme des tanoïdes pyrogalliques et divers hétérosides importants.

Si la présence de l'aspéruloside, chez le *Crucianella maritima*, constitue une preuve nouvelle de la fréquence de cet hétéroside chez les espèces de la famille des Rubiacées (HÉRISSEY), les complexes oxyanthraquinoniques observés chez cette espèce confirment d'autre part l'opinion de R. HILL et D. RICHTER, faisant de ces hétérosides un caractère chimique de la tribu des Galiées, important par sa constance et complétant les détails morphologiques qui sont à la base de la systématique.

La lumière blanche et certaines de ses radiations spectrales appartenant au jaune, au vert, au bleu et au violet, exercent une action empêchante sur la formation de ces hétérosides oxyanthraquinoniques. Les radiations rouges se comportent comme l'obscurité, provoquant l'apparition de ces mêmes hétérosides dans des organes qui en sont normalement dépourvus : preuve nouvelle que l'inaptitude fonctionnelle d'un organe n'est bien souvent qu'une illusion provoquée par un conditionnement physico-chimique insoupçonné ou négligé.

Les relations entre les tanoïdes et les oxyanthraquinones offrent une constance indiscutable et tout à fait caractéristique du groupe ; localisations, variations quantitatives réciproques et corrélatives à l'apparition des hétérosides oxyanthraquinoniques montrent l'étroite dépendance de ces complexes chez tous les végétaux générateurs de composés anthraquinoniques : Polygonées et Galiées. Cette dépendance est donc d'ordre général, elle s'exerce aussi bien sur les principes du type émodine que sur ceux du type alizarine, les différences structurales des molécules n'ayant qu'une valeur secondaire.



BIBLIOGRAPHIE

1880. BAILLON (H.). — Histoire des plantes. 13 vol. in-4°. Hachette, Paris, t. VII, p. 257-261-391.
1651. BAUHIN (J.). — *Historia Plantarum*, 3 vol. in-fol. Ebroduni, t. III, p. 721.
1902. BATTANDIER et TRABUT. — Flore analytique et synoptique de l'Algérie et Tunisie. Veuve Giralt, édit., Alger, p. 158, 159.
1912. BÉGUINOT et VACCARI. — Contributo alla Flora della Libia. Rome, Ministerio degli Aff. Esteri, Direzione centrale degli affari coloniali, p. 63.
1826. BENTHAM (G.). — Catalogue des plantes indigènes des Pyrénées et du Bas-Languedoc. Paris, M^{me} Huzard, édit., p. 73.
1873. BENTHAM et HOOKER. — *Genera plantarum*, Londres, *Reve and company*, 3 vol. in-8°, t. II, p. 8, 9, 150.
1887. BERGAMI. — Sur la garance du Caucase. *D. ch. G.*, t. 20, p. 2247.
1907. BERTRAND (G.). — Le dosage des sucres réducteurs. *Bull. Sc. pharm.*, t. XIV, p. 7-18.
1896. BONNET (Ed.) et BARRATTE (G.). — Catalogue raisonné des plantes vasculaires de la Tunisie. Imprimerie nationale, Paris, p. 193.
1901. BOURQUELOT. — Recherche dans les végétaux, du sucre de canne à l'aide de l'invertine et des glucosides à l'aide de l'émulsine. *J. Pharm. et Ch.*, Sér. 6, t. 14, p. 481.
1907. BOURQUELOT. — Sur l'emploi des enzymes comme réactifs de laboratoire. *J. Pharm. et Ch.*, Sér. 6, t. 25, p. 378.
1912. BOURQUELOT et HÉRISSEY. — Du choix de la levure dans l'application des procédés biochimiques à la recherche des sucres et des glucosides. *J. Pharm. et Ch.*, Sér. 7, t. 6, p. 246.
1890. BRAEMER. — Les tanoïdes. *Th. Dipl. sup. Pharm.*, Lyon.
1921. BRAUN-BLANQUET (J.) et MAIRE (R.). — Etudes sur la végétation et la flore marocaine. *Bull. de la Soc. bot. de France*, Sér. 4., t. XXI, p. 228.

1936. BRAUN-BLANQUET (J.). — L'Excursion de la S. I. G. M. A. en Catalogne. *Station intern. de Géobotanique méditerranéenne et alpine*. Communition n° 38. Barcelone, p. 8-10.
1936. BRAUN-BLANQUET (J.). — La Chênaie d'yeuses, Montpellier.
1830. DE CANDOLLE. — *Prodromus Systematis Naturalis regni vegetabilis*, t. IV, p. 587.
1904. CHEMINEAU. — Recherches sur quelques glucosides. *Th. Doct. Pharm.*, Paris.
1910. CHERMEZON (H.). — Recherches anatomiques sur les plantes littorales. Broch. in-8°. *Extr. des Ann. Sc. nat. botan.*, Paris, p. 117-313.
1936. COMBES (R.). — L'assimilation de la matière inerte par la matière vivante végétale. *Rev. gén. des Sciences pures et appliquées*, t. 47, p. 4.
1903. COSTE (Abbé H.). — Flore descriptive et illustrée de la France, de la Corse et des contrées limitrophes. Klincksieck, Paris. t. II, p. 257.
- 1930-1931. DENIGES, CHELLE et LABAT. — Précis de Chimie analytique. Masson, édit., Paris.
1583. DODONAEUS (R.). — *Stirpium Historia Pemptades*. In-fol. Autuerpia, p. 357.
1928. DOP et GAUTIER. — Manuel de technique botanique. Lamarre, édit., Paris.
1910. DURAND (E.) et BARRATTE (G.). — Catalogue raisonné des plantes de Tripolitaine. Imp. Romet, Genève, p. 116.
1601. DE L'ESCLUSE (Ch.). — *Rariorum Plantarum Historia*, 1 vol. in-8°. Autuerpia, p. 176.
1908. FIORI (A.) et PAOLETTI (J.). — *Flora analatica d'Italia*. 4 vol., Padova, t. III, p. 122-123.
- GAUTIER (G.). — Catalogue raisonné de la Flore des Pyrénées-Orientales. Ch. Latrobe, imprim., Perpignan.
1912. GILDEMEISTER (E.). — Huiles essentielles (Trad. G. Laloue). J.-B. Baillière et Fils, Paris, t. I, p. 252.
1934. GILLOT (P.), CORDEBARD (H.) et TURCAKOV (Y.). — Titrage volumétrique des tanins par le mélange chromique. *Bull. Sc. Pharm.*, t. XLI, p. 137.
1934. GILLOT (P.) et TURCAKOV (Y.). — Contribution à l'étude de quelques tanins. *Bull. Sc. Pharm.*, t. XLI, p. 257.

1927. GLASER (E.) et KAHLER (O.). — Contribution à l'étude de l'acide rubérythrique. *D. Ch. G.*, t. LX, p. 1349-1356. (D'après le *Bull. Soc. Ch.*, 1927, p. 1181).
1902. GILSON. — Contribution à l'étude des tanoïdes, le tanoïde de la rhubarbe de Chine. Hayez, Bruxelles.
1934. GIROUX (J.). — *Erica multiflora* L. ou « Bruyère à fleurs nombreuses ». *Thèse doct. pharm.* Montpellier.
1936. GIROUX (J.). — Recherches biologiques sur les Ericacées languedociennes. *Thèse doct. sc.* Paris.
1903. GORIS. — Recherches microchimiques sur quelques glucosides et tanins végétaux. Joanin et C^{ie}, édit., Paris, p. 76-80.
1907. GORIS ET CRÉTÉ. — La rhubarbe de Chine. *Bull. sc. Pharm.* p. 93.
1914. GORIS. — Alcaloïdes et glucosides. *Thèse agrégation*, Paris.
1925. HERISSEY. — Sur la composition chimique de l'Aspérule odorante. Extraction et propriétés de l'aspéruloside. *J. Pharm. et Ch.*, sér. 8, n° 2, p. 177.
1926. HERISSEY. — Acide rubichlorique et aspéruloside. *J. Pharm. et Ch.* sér. 8, n° 4, p. 485.
1927. HERISSEY. — Extraction de l'aspéruloside du *Galium verum* L. Présence probable de ce glucoside dans de nombreuses plantes de la famille des Rubiacées. *J. Pharm. et Ch.*, sér. 8, n° 5, p. 497.
1932. HERISSEY. — Sur une technique permettant l'extraction facile de certains hétérosides. *Ass. franç. avanc. sc.*
1932. HERISSEY. — Extraction de l'aspéruloside du *Coprosma Baueriana*. *J. Pharm. et Ch.*, p. 553.
1936. HILL. (R.) ET RICHTER (D.). — Anthraquinone colouring matters : Galiosin, Rubiadine-primeveroside. *Journ. of Chem. Soc.*, décembre 1936, p. 174.
1937. HILL (R.) ET RICHTER (D.). — Anthraquinone pigments in *Galium*. *Proceedings of the Roy. Soc. of London*, sér. 825, vol. 121, p. 545-560.
1932. JAULMES (P.). — Contribution à l'étude de la distillation des solutions diluées, cas des solutions aqueuses d'acides volatils. *Thèse doct. sc.*, Montpellier, p. 118.
1937. JUILLET (A.), SUSPLUGAS (J.) ET MASSA (V.). — Extraction et localisation de l'aspéruloside chez le *Crucianella maritima* L. et le *C. augustifolia* L. *Communication à la Soc. de Pharm. de Paris* du 3 novembre 1937.

1933. JONES (E.T.) ET ROBERTSON. — Natural glycosides, ruberythric acid. *J. Ch. Soc.*, p. 1.167-1.169.
1922. KNOCHE (H.). — Flora Balearica. t. I., p. 266-270, t. II. p. 415.
1923. KUHNHOLTZ-LORDAT (G.). — Les dunes du Golfe du Lion. *Thèse doct. sc., Les Presses Universitaires de France*, Paris.
1887. LIEBERMANN ET BERGAMI. — Sur l'acide rubérythrique. *D. Ch. G.*, t. XX, p. 2.241.
1767. LINNÉE (CH.). — Genera plantarum. Nouv. édition, Vienne, p. 52.
1799. LINNÉE (CH.). — Systema plantarum. Edit. nov., Francoforti. Pars I, p. 307.
1828. LINNÉE (CH.). — Species plantarum. Edit. second., p. 157.
1936. LIN SIEOU-HAO. — Etude botanique chimique et pharmacodynamique des racines de *Polygonum multiflorum*. *Thèse doct. pharm.*, Strasbourg, p. 14.
1922. LOBSTEIN. — Recherches biochimiques sur le bacille tuberculeux. *Thèse doct. sc.*, Strasbourg.
1887. LORET (H.) ET BARRANDON (A.). — Flore de Montpellier. Sec. édit., Masson, édit., Paris, p. 228-229.
1686. MAGNOL (P.). — Botanicum Monspeliense. Fr. Bovrly, p. 225-226.
1720. MAGNOL (P.). — Novus caracter plantarum. Montpellier, p. 156.
1854. MARTINS (CH.). — Le jardin des plantes de Montpellier. Boehm, édit., Montpellier, p. 10.
1913. MARTY (L.). — Catalogue de la flore des Corbières. *Publication de la Soc. d'Etudes scientifiques de l'Aude*, p. 131.
1565. MATTHIOLE (P.A.). — Commentarii in sex libros Pedacii Dioscoridis Anazarbei de Medica materia. In-fol. Venetiis, Officina Valgrisiiana, p. 919.
1925. MICHEL-DURAND. — Influence de la lumière sur la formation des tannins. *C. R. Ac. sciences*, t. 181, p. 1.171
1699. MORISON (R.). — Plantarum Historiae Universalis Oxoniensis. In-fol. Ed. posthume, p. 333.
- 1930 MULLER. — Sur l'alizarine glucoside et les alizarines biosides. *D. ch. G.*, t. 62. (D'après le *Bull. Soc. Ch.*, 1930, p. 780).
1905. MURBECK (Sv.). — Contributions à la connaissance de la Flore du Nord-Ouest de l'Afrique et spécialement de la Tunisie. Deuxième série, Lund, p. 13.
1923. MURBECK (Sv.). — Contributions à la connaissance de la Flore du Maroc. Leipzig, t. II, p. 47.
1912. MUSCHLER (R.). — A manual Flora of Egypt. Friedlaender édit. Berlin, t. II, p. 923.

1813. PICOT DE LAPEYROUSE. — Histoire abrégée des plantes des Pyrénées. Bellegarrigue, édit., Toulouse, p. 68.
1900. POST (G.E.). — Flora of Syria, Palestine and Sinai from the Taurus to Ras Muhammad and from the Mediterranean sea to the Syrian Desert. Beirut, p. 393-394.
1862. DE POUZOLS. — Flore du département du Gard. Coulet, édit., Montpellier, p. 475.
1693. RAI (J.). — Historia Plantarum. 2 vol. in-fol. Smith and Walford, London, t. I, p. 485.
1926. ROUSSEAU (R.). — Les cires et en particulier les cires végétales, *Tr. du Lab. de Mat. médicale de la Fac. Pharmacie*, Paris.
1921. ROUY. — Recherches sur la structure anatomique du péricarpe des Rubiacées. *Thèse doct. pharm.*, Toulouse, p. 125.
1881. ROUX (H.). — Catalogue des plantes de Provence. Marius Olive, édit., Marseille, p. 269.
1936. RICHTER (D.). — Anthraquinone colouring matters : Ruberythric acid. *Journ. of Chem. Soc.*, nov. 1936, p. 1.701-1.704.
1905. RUSSEL (W.). — Recherches expérimentales sur les principes actifs de la garance. *Rev. gén. de Botanique.*, p. 254-259.
1923. SENNEN ET MAURICIO. — Catálogo de la Flora del Rif oriental. *Graphics La Iberica*, Melissa, p. 10.
1893. SOLEREDER. — Ein Beitrag zur anatomischen charakteristik und zur systematik der Rubiacen. *Bull. de l'Herbier Boissier*, t. I., p. 315-325.
- 1899-1908. SOLEREDER. — Systematische anatomie der Dicotyledonen. Enke, édit., Stuttgart, p. 501. Suppl. p. 174.
1911. SOUÈGES. — Sur l'emploi des réactifs gazeux pour la caractérisation des principes actifs dans les drogues. *Bull. Sc. Pharm.*, p. 526.
1590. TABERNAEMONTANUS. — Eicones Plantarum. in-fol. Franckfort, p. 789.
1912. THELLUNG (A.). — La Flore adventice de Montpellier. Le Maout, édit., Cherbourg, p. 484.
1694. TOURNEFORT. — Eléments de Botanique. Imprimerie Royale. Paris, t. I, p. 106, t. II, planche 50.
1891. VAN TIEGHEM. — Traité de Botanique. 2 vol. Deuxième édition. Lib. Savy, t. II., p. 1.743.
1885. VESQUE (J.) — Caractères des principales familles gamopétales tirés de l'Anatomie de la Feuille. *Ann. sc. nat.*, série 7, t. I, p. 192-206.
1875. VESQUE (J.). — Anatomie comparée de l'écorce. *Ann. sc. nat.*, série 6, t. II, p. 120.

1877. VOGEL. — Practische spectralanalyse. Nordlingen, p. 260-265.
1897. WARMING (EUG.). — Halofyt. - Studier. *Mémoires de l'Ac. Roy. des Sciences et Lettres de Danemark*. Copenhague, série 6, sect. des Sciences, t. VIII, n° 4, p. 203.
1935. WATTIEZ ET STERNON. — Eléments de chimie végétale. Masson, édit., Paris.
1870. WILLKOMM ET LANGE. — Prodomus Florae Hispanicae. E. Schweizerbart, édit., Stuttgart, t. II, p. 305-306.
1927. WAHL. — Le centenaire de la découverte de l'alizarine. *Bull. de la Soc. Chim. de France*, série 4, n° 41, p. 1417.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS.....	7
INTRODUCTION.....	9
PREMIERE PARTIE. — Terminologie. Historique.	
Localisation géographique.....	11
CHAP. I. — Généralités.....	11
1° Terminologie. Historique.....	11
2° Plan de la classification.....	13
3° Espèces du genre <i>Crucianella</i> appartenant à la flore française.....	14
CHAP. II. — Répartition géographique du <i>C. maritima</i>	15
1° Localisation géographique.....	16
2° Caractères phytogéographiques — Associations — <i>Crucianelletum</i>	17
DEUXIÈME PARTIE. — Anatomie.....	
CHAP. I. — Les appareils végétatifs.....	25
1° Racine.....	25
2° Tige.....	28
3° Rhizome.....	31
4° Feuille.....	32
CHAP. II. — Les appareils reproducteurs.....	35
1° Les bractées.....	37
2° La corolle.....	37
3° Les étamines.....	42
4° Le style et les stigmates.....	42
5° Le disque nectarifère.....	42
6° Le gynécée.....	42

TROISIÈME PARTIE. — Etude chimique	45
CHAP. I. — Les substances minérales	45
1° Humidité.....	45
2° Cendres.....	46
Analyse qualitative des cendres.....	46
— quantitative —.....	46
CHAP. II. — Essais préliminaires à l'analyse organique	49
I. Essais qualitatifs préliminaires.....	49
II. Recherche de quelques ferments.....	49
groupe de l'émulsine.....	51
lipases.....	51
peroxydases et oxydases.....	53
CHAP. III. — Méthode de Stas-Otto	53
CHAP. IV. — Méthode biochimique de Bourquelot	56
CHAP. V. — Les lipides : la cire et l'essence	59
I. La cire	59
Dosage.....	60
Etude des lipides.....	60
Indice acide.....	60
— de saponification.....	60
— d'iode.....	61
Saponification.....	61
1. Extraction de l'insaponifiable.....	62
2. — des acides gras.....	63
II. — L'huile essentielle	64
CHAP. VI. — Les hétérosides oxyanthraquinoniques des organes souterrains du C. maritima	65
I. Extraction.....	65
A) Galiosin.....	67
B) Ac. rubérythrique.....	68
C) Rubiadine-primevéroside.....	69
II. Caractérisation des hétérosides isolés.....	70
A) Galiosin.....	70
B) Ac. rubérythrique.....	71
III. Galiosin et ac. rubérythrique.....	71
A) Galiosin.....	71
B) Acide rubérythrique.....	72

CHAP. VII. — L'aspéruloside	75
1. Recherche	76
2. Extraction	77
3. Caractérisation.....	78
CHAP. VIII. — Les tanoïdes	79
1. Extraction.....	79
2. Caractérisation.....	80
QUATRIÈME PARTIE. — Etude microchimique	81
CHAP. I. — Anthocyanes. Lipides. Matières protéïques.	81
CHAP. II. — Les hétérosides oxyanthraquinoniques	82
CHAP. III. — L'aspéruloside	87
CHAP. IV. — Les tanoïdes ..	89
CINQUIÈME PARTIE. — Les tanoïdes et oxyanthraquinones chez le C. maritima	91
CHAP. I. — Action de la lumière sur la formation des hétérosides oxyanthraquinoniques	91
CHAP. II. — Variations des tanoïdes et des hétérosides oxyanthraquinoniques	94
CONCLUSION	104
BIBLIOGRAPHIE.....	107

En ma qualité de Censeur de tour
j'ai lu la Thèse ayant pour titre :

« *Etude botanique et chimique d'une
Rubiacee du littoral méditerranéen
Crucianella maritima L.* »

par M. V. MASSA.

Je pense que la Faculté peut en per-
mettre l'impression.

Montpellier, le 8 Mars 1938
LE PROFESSEUR,
A. JUILLET.

Vu :

Montpellier, le 9 Mars 1938.

LE Doyen,
A. ASTRUC.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 10 Mars 1938.

LE RECTEUR,
PARISELLE.

